

SÉRIE A, 1263

N° D'ORDRE :

2132

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-MAURICE RANGIER

Docteur en médecine
Pharmacien de 1^{re} classe

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES CONDENSATIONS DE LA GLYCÉRINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 OCT 1930, devant la Commission d'Examen.

MM. LESPIEAU *Président.*

DARMOIS }
JAVILLIER } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1930



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555805_0028

SÉRIE A, 1263
N° D'ORDRE :
2132

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-MAURICE RANGIER

Docteur en médecine
Pharmacien de 1^{re} classe

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES CONDENSATIONS DE LA GLYCÉRINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1930, devant la Commission d'Examen.

MM. LESPIEAU	<i>Président.</i>
DARMOIS	} <i>Examineurs.</i>
JAVILLIER	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.
Doyens honoraires..... P. APPÉL, M. MOLLIARD.
Professeurs honoraires..... JOANNIS, H. LECHATÉLIER, H. LEBESGUE, A. FERNBACH,
 A. LEDUC, E. HÉROUARD.



Professeurs

ÉMILE PICARD..... Analyse supérieure et Algèbre sup.
 KÖNIGS..... Mécanique phys. et expérimentale.
 GOURSAT..... Calcul différentiel et Calcul intégral.
 JANET..... Electrotechnique générale.
 WALLERANT..... Minéralogie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique analyt. et méca. céleste.
 GABRIEL BERTRAND... Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
 CAULLERY..... Zool. (Evolution des êtres organisés).
 G. URBAIN..... Chimie générale.
 ÉMILE BOREL..... Calcul des probab. et Phys. math.
 MARCHIS..... Aviation.
 JEAN PERRIN..... Chimie physique.
 RÉMY PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 ABRAHAM..... Physique.
 M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
 GARTAN..... Géométrie supérieure.
 LAPICQUE..... Physiologie générale.
 VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformations.
 COTTON..... Physique générale.
 DRACH..... Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
 C. FABRY..... Physique.
 CHARLES PEREZ..... Zoologie.
 LÉON BERTRAND..... Géologie structurale et Géologie appliquée.
 LESPIEAU..... Théories chimiques.
 RABAUD..... Biologie expérimentale.
 PORTIER..... Physiologie comparée.
 BLAISE..... Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD..... Botanique.
 PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
 WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
 DUBOSQ..... Biologie maritime.
 JULIA..... Mathématiques générales.
 A. MAILHE..... Etude des combustibles.
 L. LUTAUD..... Géographie phys. et géologie dynam.
 EUGÈNE BLOCH..... Physique théorique et céleste.
 H. VILLAT..... Mécan. des fluides et applications.
 CH. JACOB..... Géologie.
 P. PASCAL..... Chimie minérale.
 LÉON BRILLOUIN..... Théories physiques.
 AUGER..... Chimie appliquée.
 E. ESCLANGON..... Astronomie.

PÉCHARD..... Chimie (Enseign. P.C.N.).
 GUICHARD..... Chimie minérale.
 GUILLET..... Physique.
 MAUGUIN..... Minéralogie.
 BLARINGHEM..... Botanique.
 MICHEL-LEVY..... Pétrographie.
 DEREIMS..... Géologie.
 DENJOY..... Calcul diff. et intégral.
 BENARD..... Physique (P.C.N.).
 DARMOIS..... Physique.
 BRUHAT..... Physique.

MOUTON..... Chimie physique.
 JOLEAU..... Paléontologie.
 JAVILLIER..... Chimie biologique.
 DUFOUR..... Physique (P.C.N.).
 PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
 ROBERT LEVY..... Zoologie.
 DUNOYER..... Optique appliquée.
 GUILLIERMOND..... Botanique (P.C.N.).
 DEBIERNE..... Radioactivité.
 FRECHET..... Calcul des Probabilités et Physique mathématique

Secrétaire..... A. PACAUD.

A

MONSIEUR R. LESPIEAU

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Hommage respectueux.

A

MONSIEUR P. RIVALS

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Hommage de respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE

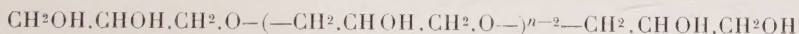
DES

CONDENSATIONS DE LA GLYCÉRINE

INTRODUCTION.

On peut définir, sous le terme général de *polyglycérines*, les produits résultant de la condensation de 2, 3, 4, 5, ..., n molécules de glycérine avec élimination d'eau.

Imaginons que n molécules de glycérine se soudent entre elles avec perte de $n - 1$ molécules d'eau, celles-ci étant formées uniquement aux dépens des fonctions alcooliques primaires, il en résultera des corps du type général



que nous appellerons di, tri, ... glycérines, suivant que l'on aura n égal à 2, 3, Ce seront pour nous les polyglycérines du type A.

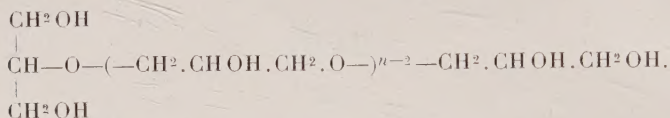
Le premier terme est connu, il a été entrevu par Will ⁽¹⁾ et bien étudié par Nivière ⁽²⁾. Au cours du présent travail j'en ai obtenu un certain nombre d'autres.

Mais on peut imaginer aussi des pertes d'eau aux dépens d'une fonction primaire et d'une secondaire, ou aux dépens de deux

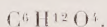
⁽¹⁾ WILL, *Centralblatt*, t. II, 1907, p. 199, et 1908, p. 120.

⁽²⁾ NIVIÈRE, *Thèse de doctorat ès sciences de l'Université d'Aix* (Marseille, 1913).

secondaires. Cela fait prévoir un nombre considérable d'isomères et j'ai en effet rencontré des isomères dans les polyglycérines, du moins quand j'opérais au-dessus d'une certaine température; je suppose que ceux-ci correspondent au type suivant que j'appellerai type B :



Ce n'est pas tout; deux molécules pourraient se souder avec perte de 2 molécules d'eau et même de 3 molécules d'eau pour donner des produits de condensation. Le premier de ces corps est connu : c'est un diglycide cristallisé, soluble dans l'eau et dans l'alcool, fondant à 92°-92°, 5 de formule



Il existerait deux isomères de formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$: la glycéryline de Berthelot, liquide bouillant à 172°-173°, et celui de Stœhr, corps cristallisé en prismes tricliniques fondant à 124°-125°.

Nous voyons ainsi que le nombre des polyglycérines peut être très grand.

Examinons maintenant dans la littérature chimique les travaux qui ont paru jusqu'à ce jour.

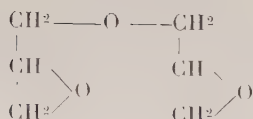
La première polyglycérine a été préparée par Berthelot ⁽¹⁾ : c'est la glycéryline qu'il décrit sous l'aspect d'un liquide bouillant à 172°-173°, miscible en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Gegerfelt ⁽²⁾ semble avoir obtenu un corps de même formule brute $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^3$, en distillant le résidu qui reste dans la cornue, dans la préparation de l'alcool allylique. C'est un liquide bouillant entre 170° et 172°, incolore, épais, miscible à l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il le considéra, sans aucune confirmation expérimentale, comme un éther glycidique qui aurait eu pour

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et Physique*, 3^e série, t. 43, p. 281.

(2) GEGERFELT, *Berichte d. deutsch. chem. Ges.*, 1871, p. 919.

formule :



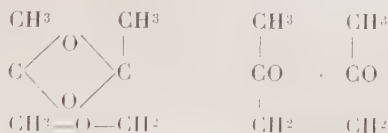
Tollens ⁽¹⁾ retrouva ce même corps de formule globale $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^3$ bouillant à 170° - 172° , dans les résidus de la préparation de l'alcool allylique et le différencia de sa monoallyline bouillant à 225° - 240° .

Zotta ⁽²⁾ prétend avoir obtenu une condensation de la glycérine en phénol en la chauffant avec du chlorure de calcium. Ses données sont d'ailleurs bien vagues; je tiens cependant à signaler ce travail, car dans sa préparation il utilisait un sel déshydratant pour produire la transformation.

Quelques années plus tard, Tollens et A. Sol ⁽³⁾ ont étudié l'éther glycérique et l'ont préparé en distillant la glycérine avec deux parties de sel ammoniac à haute température. Ils ont obtenu ainsi une certaine quantité d'un corps bouillant à 170° - 173° , miscible à l'eau et dont la formule exacte serait $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^3$.

Ce corps qui n'est pas réducteur, chauffé avec de l'acide chlorhydrique dilué, réduit la liqueur de Fehling à la manière du sucre de canne. De plus l'éther glycérique qui ne donne pas ou peu d'iodoforme, lorsqu'on le chauffe avec de l'iode et de la soude, produit une réaction fortement positive après avoir été hydrolysé par un acide.

En se basant sur ces deux expériences et d'autres qui semblent moins précises, Tollens et A. Sol ont attribué à leur produit l'une des formules suivantes :



Puis Silva ⁽⁴⁾ étudia à son tour la constitution de l'éther glycé-

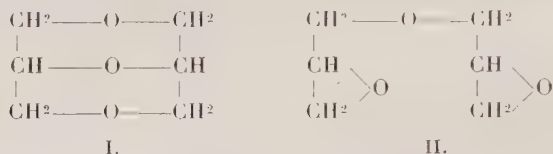
⁽¹⁾ TOLLENS, *Berichte d. deutsch. chem. Ges.*, 1872, p. 68.

⁽²⁾ ZOTTA, *Liebig's Ann.*, suppl. VIII, p. 254.

⁽³⁾ TOLLENS et A. SOL, *Berichte d. deutsch. chem. Ges.*, t. 14, 1881, p. 1946.

⁽⁴⁾ SILVA, *Comptes rendus*, t. 93, 1881, p. 418.

rique, en reprenant les résidus de la préparation de l'alcool allylique après s'être écarté des indications données par ces savants chimistes. Il retrouva le corps $C^6 H^{10} O^3$, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant à 169° - 171° réduisant les sels d'or, d'argent, de platine, les sels ferriques et la liqueur de Fehling et entre les deux formules de Von Gegerfelt :

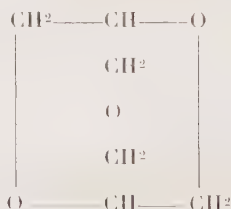


préféra la formule II pour des raisons d'analogie de réaction qui ne paraissent cependant pas concluantes.

Enfin Stœhr (') en faisant agir le phosphate d'ammonium ou l'acide phosphorique sur la glycérine a signalé un produit de même formule brute, mais cristallisé en prismes tricliniques fondant à 124° - 125° , obtenu en fractionnant les portions bouillant au-dessus de 190° . Il a pu aussi préparer avec le chlorure mercurique un composé d'addition cristallisé de formule :



Les analyses qu'il a faites, en particulier les déterminations du poids moléculaire, lui ont permis de conclure que le produit initial résultait de la condensation de 2 molécules de glycérine avec élimination de 3 molécules d'eau. La formule de Stœhr est la suivante :



Corps isomère de la première polyglycérine préparée par Berthelot, elle ne contient en effet, d'après Stœhr, que des éthers-

(') STÖHR, *J. prakt. chem.*, 2^e série, t. 55, 1891, p. 78.

oxydes et se montre très stable vis-à-vis de l'acide chlorhydrique, de l'oxychlorure de phosphore, du pentachlorure de phosphore et du brome.

Il résulte de ce rapide aperçu sur l'histoire des premières polyglycérines de formule brute $C^6 H^{10} O^3$, provenant de l'élimination de 3 molécules d'eau entre 2 molécules de glycérine, qu'il existe deux isomères : un corps liquide et un corps cristallisé.

Pendant cette même période, Lourenço ⁽¹⁾ se demanda si les chlorhydrines de la glycérine agissant sur la glycérine en excès ne donneraient pas naissance à des alcools polyglycériques, puisque l'action de l'éther bromhydrique du glycol sur le glycol en excès conduit aux glycols polyéthyléniques.

Dans ce but, il satura par l'acide chlorhydrique gazeux une solution de glycérine aqueuse au tiers environ et soumit le tout à 100° pendant 15 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant.

En fractionnant ensuite dans le vide sous 10^{mm} de pression, il obtint en particulier un corps passant entre 220° et 230°. Lourenço le considéra comme résultant de l'élimination de 1 molécule d'eau entre 2 molécules de glycérine et l'analogue de l'acide pyrophosphorique de Graham ou de l'acide phosphoglycérique de Pelouze. Il lui donna le nom d'*alcool diglycérique* ou *pyroglycérique*. Il n'en établit cependant que la composition centésimale.

Puis Reboul et Lourenço ⁽²⁾ ont obtenu quelques éthers éthyliques des alcools polyglycériques en chauffant à 200° la diéthylglycérine avec l'épichlorhydrine diglycérique, ou dans les mêmes conditions de température un mélange de glycide, d'acide chlorhydrique et d'alcool, ou bien encore en faisant agir le glycide chlorhydrique sur l'éthylate de sodium. Ils ont donné à ce dernier corps le nom de *pyroglycérine éthylique*. Ce sont là sans analyse précise des faits bien vagues.

Nous verrons plus loin que Nivière réussit à caractériser l'alcool diglycérique et son éther tétraacétique et à passer à volonté de l'un à l'autre et inversement.

MM. Fauconnier et Sanson ⁽³⁾, dans le but de préparer indus-

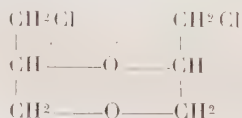
(1) LOURENÇO, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 52, 1861, p. 359.

(2) REBOUL et LOURENÇO, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 52, 1861, p. 401.

(3) FAUCONNIER et SANSON, *Bulletin Soc. chimique*, t. 48, 1887, p. 236.

triellement la dichlorhydrine de la glycérine, ont fait agir sur la glycérine sèche, chauffée à 180°-200°, le gaz chlorhydrique; ils ont obtenu, en même temps que la monochlorhydrine, un produit très peu abondant qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles soyeuses, fusibles à 109°, 5. Cette substance se dissout très facilement dans le benzène, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'eau bouillante. Elle bout à 133°-134° sous 10^{mm} et à 235° sous la pression normale. Sa formule brute est la même que celle de l'épichlorhydrine : C³ H⁵ Cl O, mais son poids moléculaire, déterminé en solution benzénique ou acétique, est double de celui de l'épichlorhydrine. Elle se dissocie complètement à l'état de vapeur.

L'action de l'eau à 180° sur ce dimère donne naissance à un produit cristallisé, fusible à 92°-92°, 5, qui a pu être identifié avec le pyroglycide de Lourenço. Cette dernière réaction a conduit MM. Fauconnier et Sanson (1) à attribuer au dimère de l'épichlorhydrine la constitution suivante :



Paterno et Olivier (2), dans le but de préparer les dérivés fluorés de la série grasse, ont fait agir l'acide fluorhydrique sur l'épichlorhydrine; ils ont observé une réaction violente. Le liquide devenu visqueux était ensuite distillé par entraînement dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide huileux alors obtenu était décanté et desséché; comme il distillait en se décomposant sous 5^{mm}, il était purifié par le carbonate de sodium, puis l'alcool, puis le vide sulfurique. Ce produit impur, de composition centésimale correspondant à celle de l'épichlorhydrine, a donné des poids moléculaires variables qui n'ont pas permis d'établir sa constitution.

(1) FAUCONNIER et SANSON, WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, 2^e suppl., t. 4, p. 831.

(2) E. PATERNOË DI V. OLIVIERI, *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, 1^{er} semestre 1894, p. 226.

E. Paterno ⁽¹⁾ a essayé de reprendre cette étude et de déterminer en particulier le poids moléculaire de ce composé par cryoscopie dans l'acide acétique, dans le benzène et par l'ébullioscopie. Les chiffres qu'il a obtenus étaient tellement variables qu'il lui a été impossible de conclure. Cependant il supposa que ce corps aurait pour formule



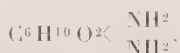
Il essaya de le saponifier, mais il n'obtint que du chlore, des éthers éthyliques et des impuretés.

Enfin Stœhr ⁽²⁾ a préparé la dichlorhydrine de Fauconnier et Sanson et par double décomposition avec de l'iodure de potassium a obtenu un dérivé iodé de formule



très difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, résultant du remplacement par l'iode du chlore de la dichlorhydrine.

Il a préparé en outre, en chauffant la dichlorhydrine avec l'ammoniaque, une combinaison diamine de formule



ainsi que d'autres dérivés ammoniacaux.

En somme les études que l'on a faites jusqu'à Nivière ⁽³⁾ n'indiquent presque rien sur les polyglycérines et leur façon de réagir.

Pour expliquer d'une façon plausible les différences que l'on observe dans le dosage des glycérines industrielles, par la méthode au bichromate et par le procédé à l'acétine, Nivière a préparé et décrit une polyglycérine bien caractérisée, l'alcool diglycérique normal (propanediol-1.2-oxy-3-propanediol-2.3).

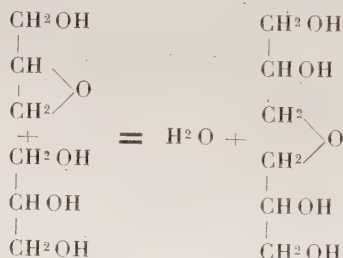
⁽¹⁾ E. PATERNO, *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, 2^e semestre 1894, p. 278.

⁽²⁾ STÖHR, *J. prakt. Chem.*, 2^e série, t. 55, 1897, p. 86.

⁽³⁾ NIVIÈRE, *Thèse de doctorat ès sciences de l'Université d'Aix* (Marseille, 1913).

Il n'est pas arrivé dans ses premiers essais à préparer d'une façon simple cet alcool, en faisant agir la glycérine α monosodée sur l' α -monochlorhydrine de la glycérine. Il dut faire de nombreuses expériences pour mettre au point un procédé de préparation de l'alcool diglycérique avec un bon rendement, en éliminant les réactions accessoires, en particulier les condensations ultérieures et les polymérisations.

Nivière prépare l'alcool diglycérique en faisant réagir le glycide sur la glycérine. La réaction est la suivante d'après lui :



Pour éviter des condensations ultérieures lors de la purification du produit, il bloqua les fonctions alcooliques par l'anhydride acétique. La tétra-acétine obtenue était distillée dans le vide et saponifiée par la soude alcoolique.

L'alcool diglycérique est un liquide visqueux, soluble dans l'eau et dans l'alcool, coulant avec difficulté à froid, de saveur sucrée et très hygroscopique.

Depuis Nivière, la littérature chimique des polyglycérines est assez confuse, parfois même contradictoire et est restée uniquement dans le domaine industriel.

E. Lewis ⁽¹⁾ a surtout étudié les résidus de la distillation des glycérines industrielles dans le but de les récupérer en les dépolymérisant. Cependant, dans son travail sur les emplois commerciaux des résidus de glycérine, il signale quelques faits qui ont attiré mon attention. Au cours de la guerre, la glycérine a été polymérisée (dans le but d'en faire des nitroglycérines dites *incongélables*) en utilisant des catalyseurs.

(1) E. LEWIS, *Journal of the Society of Chemical industry*, 1922, p. 97.

D'après E. Lewis, un excellent moyen de préparer la diglycérine, par une méthode basée sur le brevet américain Hilbert 126 467 de 1912, consiste à maintenir pendant 2 heures et en agitant constamment de la glycérine à la température de 210° au contact de 0,05 pour 100 d'iode. En distillant sous pression réduite, il a pu obtenir un rendement de 85 pour 100 d'un liquide clair comme de l'eau, visqueux et très hygroscopique, bouillant à 257° - 260° sous 30^{mm} de mercure, la diglycérine de formule $C^6 H^{14} O^5$.

Enfin A. Rayner (1), la même année, a publié un article en contradiction parfaite avec celui de E. Lewis puisqu'il conclut ainsi :

« Il faut mentionner que les essais de polymérisation par 0,05 pour 100 d'iode, tels qu'ils sont décrits, n'ont jamais donné un rendement de 85 pour 100, comme on le disait; il se produit une très faible polymérisation et cette méthode présente les mêmes défauts que d'autres méthodes qui ont eu pour objet la préparation de polyglycérines pures. »

Au laboratoire des matières grasses, rattaché à la Faculté des sciences de Marseille, M. Margaillan, et ses élèves, M. Charité et M^{lle} Coursange, dans des Notes de laboratoire qui n'ont pas été publiées, étaient arrivés à condenser la glycérine en la chauffant à 105° avec de l'acétate de sodium fondu comme catalyseur. En pratiquant sur des prises d'essai, le dosage de la glycérine, par la méthode au bichromate et par le procédé à l'acétine et en exprimant les résultats de la condensation en diglycérine, ils étaient arrivés à condenser 7,5 pour 100 de la glycérine initiale en utilisant 2 pour 100 d'acétate de sodium. Le liquide de condensation était devenu notablement plus visqueux que la glycérine primitive. En revanche, l'iode utilisé comme catalyseur dans les mêmes conditions que l'acétate de sodium, ne leur avait pas donné de condensation appréciable.

Sur les conseils de M. Rivals et de M. Margaillan, dans ce même laboratoire où Nivière (2) avait préparé en 1913 l'alcool digly-

(1) A. RAYNER, *Journal of the Society of Chemical industry*, 1922, p. 224.

(2) NIVIÈRE, *loc. cit.*

cérique, j'ai continué l'étude des polyglycérines avec l'idée directrice suivante : obtenir avec la glycérine par catalyse et avec un rendement suffisant des produits de condensation, les extraire du mélange complexe pour les étudier et classer dans la littérature chimique les « polyglycérines pures industrielles ».

BUT ET PLAN DE CETTE ÉTUDE.

Ce travail a pour but l'étude des alcools polyglycériques communément appelés dans l'industrie *polyglycérines*.

J'exposerai dans une première partie les recherches que j'ai effectuées en vue de condenser la glycérine par voie catalytique. J'indiquerai ensuite la série des essais qui m'ont conduit à une méthode de séparation des constituants.

La deuxième partie sera consacrée au mécanisme de la catalyse par l'acétate de sodium.

Dans une troisième partie, j'étudierai les alcools polyglycériques que j'ai pu isoler des produits de condensation et j'en décrirai les propriétés. Les dérivés acétylés de ces alcools ou acétines se trouveront décrits au cours de ce travail au fur et à mesure de leur préparation.

PREMIÈRE PARTIE.

ESSAIS DE CONDENSATION DE LA GLYCÉRINE PAR CATALYSE.
SÉPARATION DES CONSTITUANTS.

CHAPITRE I.

ESSAIS DE CONDENSATION DE LA GLYCÉRINE PAR CATALYSE.

J'ai fait mes premières expériences en utilisant l'acétate de sodium comme catalyseur, que j'ai employé d'abord pur, fondu, pulvérisé et desséché à l'étuve à 100°, reprenant ainsi les expériences de mes prédécesseurs au laboratoire ⁽¹⁾.

Pour mettre en évidence la condensation de la glycérine, j'ai utilisé un procédé basé sur les deux méthodes industrielles de dosage de la glycérine.

La première, celle de Hehner, consiste à oxyder un poids connu de glycérine, par une liqueur titrée de bichromate de potassium en milieu fortement sulfurique. On opère en présence d'un excès de bichromate de potassium et l'on dose par différence, au moyen d'une solution de sulfate ferroso-ammonique titrée, la quantité de solution oxydante employée pour brûler la glycérine.

Le deuxième procédé, dit « Méthode à l'acétine » ⁽²⁾, consiste à préparer en partant d'un poids déterminé de glycérine, la triacétine de cet alcool et à la saponifier par une solution alcaline titrée. Pour préparer la triacétine, on chauffe la glycérine avec de l'anhydride acétique en excès en présence d'acétate de sodium comme catalyseur. On laisse refroidir, on ajoute une assez grande quantité d'eau et l'on neutralise l'acide acétique libre par une solution de soude caustique étendue. La liqueur obtenue est saponifiée à la température de l'ébullition par une solution titrée de soude caustique concentrée. Après refroidissement au moyen

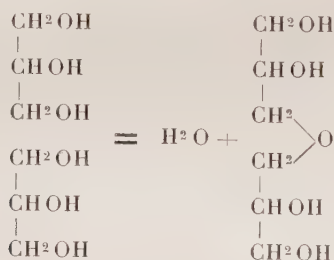
(1) M. MARGAILLAN, M. CHARITÉ, M^{lle} COURSANGE, *loc. cit.*

(2) Méthode internationale I. S. M. (Londres, 1909).

d'une solution acide titrée, on dose par différence la quantité d'alcali qui a servi à saponifier la triacétine correspondant à la glycérine initiale.

Ces deux méthodes, appliquées à de la glycérine pure, donnent des résultats parfaitement concordants. Il n'en est pas de même si une partie de la glycérine s'est condensée pour donner naissance à des alcools polyglycériques.

En effet, pour simplifier le raisonnement, supposons que la condensation se soit arrêtée au premier terme, l'alcool diglycérique suivant la réaction :



et qu'une certaine quantité de la glycérine initiale se soit ainsi transformée en diglycérine.

Soient x grammes la quantité de glycérine et y grammes la quantité d'alcool diglycérique contenues dans 1^g du mélange, on peut calculer x et y très facilement.

Le dosage par la méthode de Hehner au bichromate de potassium, sur une prise d'essai de la glycérine condensée, permettra d'apprécier le pouvoir réducteur du mélange. Les réactions d'oxydation seront les suivantes :

1^o Avec la glycérine,

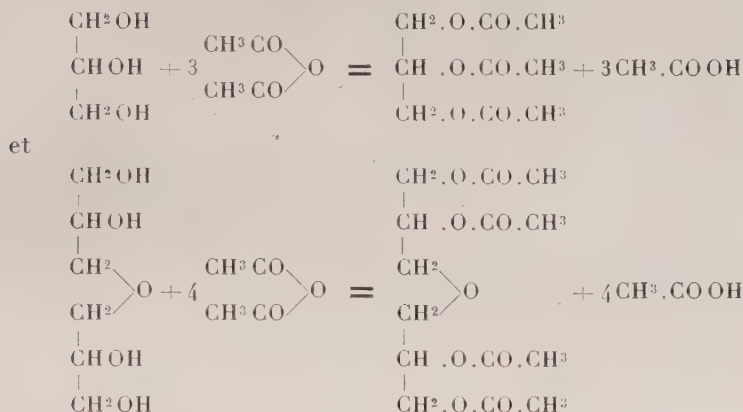


2^o Avec la diglycérine,



Dans les mêmes conditions, la méthode de « dosage à l'acétine » nous permettra d'apprécier la teneur en acide acétique du mélange.

Les réactions d'acétylation seront les suivantes :



Si donc R représente le pouvoir réducteur de 1^g du mélange exprimé en hydrogène et A le nombre de molécules-grammes d'acide acétique fixé par 1^g du mélange, on a :

$$\begin{cases}
 \frac{14}{92}x - \frac{14}{83}y = R & (1) \\
 \frac{3}{92}x - \frac{2}{83}y = A & (2)
 \end{cases}$$

d'où l'on tire :

$$\begin{cases}
 x = 92 \times A - 13,14 \times R \\
 y = 17,7 \times R - 83,0 \times A
 \end{cases}$$

R se calcule aisément d'après le nombre de centimètres cubes de la solution titrée de bichromate de potassium employés.

A se calcule aussi facilement, d'après le nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique N/1 employés.

J'ai chauffé pendant 48 heures à l'étuve à 105° dans des tubes à essai de fort calibre, 25g de glycérine contenant des quantités variables de l'acétate de sodium précédemment décrit. J'ai opéré sur quatre tubes portant les numéros 1, 2, 3, 4.

Le tube n° 1 contenait la glycérine initiale et servait de tube témoin.

Le tube n° 2 contenait de la glycérine à 1 pour 100 d'acétate de sodium.

Le tube n° 3 contenait de la glycérine à 2 pour 100 d'acétate de sodium.

Le tube n° 4 contenait de la glycérine à 3 pour 100 d'acétate de sodium.

L'expérience terminée et les tubes refroidis, j'ai procédé à l'analyse de leur contenu.

Le tube n° 1 n'a pas changé d'aspect, les tubes nos 2, 3, 4 sont légèrement colorés en jaune et leur contenu semble un peu plus visqueux qu'avant l'expérience.

J'ai résumé dans le tableau suivant les résultats obtenus :

	Teneur pour 100 en glycérine calculée d'après la méthode		Différence.
	au bichromate.	à l'acétine.	
Glycérine initiale.....	96,5	96,0	0,5
Glycérine sans acétate (n° 1).....	96,5	96,0	0,5
Glycérine à 1 pour 100 d'acétate (n° 2)	96,2	95,2	1,0
Glycérine à 2 pour 100 d'acétate (n° 3)	95,5	93,0	2,5
Glycérine à 3 pour 100 d'acétate (n° 4)	95,1	92,7	2,4

Les tubes nos 3 et 4 accusent une différence de 2,5 pour 100 environ entre les deux dosages, ce qui indique qu'une condensation de la glycérine initiale, sous l'influence de l'acétate de sodium, s'est produite et qu'en augmentant la teneur en acétate de sodium au delà de 2 pour 100, on n'a pas amélioré le rendement.

Si nous admettons, comme précédemment, qu'une partie de la glycérine se soit transformée en diglycérine, par élimination de 1 molécule d'eau entre 2 molécules de glycérine; autrement dit, qu'il ne se soit pas formé d'autres polyglycérines plus condensées, on peut avoir une idée du degré de condensation de la façon suivante :

Pour le tube n° 3, nous aurons

$$R = \frac{95,5 - 96}{100 - 99} = 0,111.$$

(Nous savions en effet que 1 cm³ de notre liqueur de bichromate correspond à 0g,01 de glycérine et que 1 molécule de glycérine

correspond à 14^g d'hydrogène) et

$$A = \frac{1 \times 55,6}{1000 \times 1,833} = 0,0303$$

(prise d'essai 1^g, 833 et 55^{cm³}, 6 de H Cl N/1 employés), ce qui nous donne :

$$x = 0,878;$$

$$y = 0,056;$$

ou, ce qui revient au même, en rapportant les résultats à 100^g, 100^g contiennent :

87,8 de glycérine (glycérol) ; 5,6 de polyglycérine (exprimée en alcool diglycérique) ; 6,6 d'eau.

Ainsi, les résultats obtenus confirmant ceux de Charité ⁽¹⁾, l'acétate de sodium serait bien un catalyseur dans la condensation de la glycérine avec élimination d'eau et la dose de 2 pour 100 serait la quantité optima à utiliser dans cette réaction, un pourcentage plus élevé d'acétate de sodium n'augmenterait pas le rendement.

Ce rendement est évidemment très faible; il a peut-être suffi pendant la guerre, à préparer des nitroglycérines dites incongelables, mais pour entreprendre une étude chimique des polyglycérines, il est totalement insuffisant. N'était-il pas susceptible d'amélioration ?

Au lieu d'opérer comme nous venons de le faire, en tube fermé nous pouvons essayer d'entraîner l'eau de condensation en faisant passer dans la glycérine un courant de gaz inerte bien sec, tel que le gaz carbonique ou l'azote. L'idée n'est d'ailleurs pas nouvelle, puisqu'elle a fait l'objet d'un brevet ⁽²⁾ et E. Lewis ⁽³⁾ prétend même qu'il n'est pas besoin d'ajouter de catalyseur et qu'en opérant à la température de 200°, le rendement obtenu, en polyglycérine est suffisant; probablement suffisant au point de vue industriel.

J'ai donc été amené à faire deux essais :

1° En faisant barboter dans de la glycérine pure, chauffée à

⁽¹⁾ CHARITÉ, *loc. cit.*

⁽²⁾ Brevet Nobel Company 24 668, 24 octobre 1916.

⁽³⁾ E. LEWIS, *loc. cit.*

la température de 200° et pendant 48 heures, un courant de gaz carbonique bien sec et bien réglé.

2^o En faisant barboter dans de la glycérine à 2 pour 100 d'acétate de sodium, chauffé à la température de 200° , et pendant 48 heures, le même courant carbonique que précédemment et dans les mêmes conditions expérimentales.

Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental était très simple. Un tube à essai de fort calibre, contenant la glycérine pure ou additionnée de 2 pour 100 d'acétate de sodium, fermé par un bouchon à deux trous était chauffé à la température de 200° . Par un de ces trous passait un tube de verre effilé plongeant au fond du tube de condensation et amenant le gaz carbonique, par le second trou passait un tube de verre conduisant les gaz de sortie dans une éprouvette graduée refroidie dans de l'eau glacée.

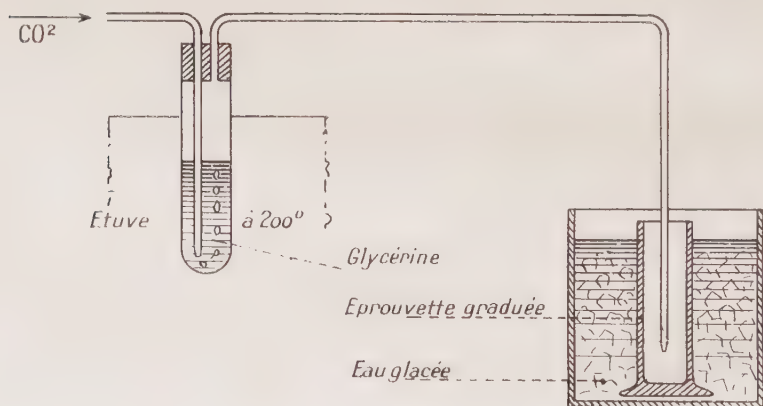


Fig. 1.

J'ai résumé dans le tableau suivant les résultats de ces deux expériences. Les deux tubes étant refroidis, sur des prises d'essai, j'ai effectué les dosages de la glycérine par la méthode au bichromate et par le procédé à l'acétine, dans le but d'évaluer comme précédemment le degré de condensation. Dans ce tableau figurent les résultats des mêmes dosages obtenus avec la glycérine initiale, l'expérience n^o 1 a été faite avec de la glycérine pure, l'expé-

rience n° 2 a été faite avec de la glycérine à 2 pour 100 d'acétate de sodium :

	Teneur pour 100 en glycérine calculée d'après la méthode		Différence.
	au bichromate	à l'acétine.	
Glycérine initiale.....	96,5	96,0	0,5
I. Glycérine pure ⁽¹⁾	98,7	91,3	7,4
II. Glycérine à 2 pour 100 d'acétate de sodium ⁽²⁾	96,1	65,8	30,3

Les liquides de condensation recueillis dans l'éprouvette refroidie par de l'eau glacée contiennent de l'eau et un peu de glycérine entraînée par le courant de gaz carbonique à la température de 200°. Dans ces premiers essais préliminaires, je n'ai pas fait leur examen, l'expérience précédente n'ayant eu pour but que d'étudier un procédé de condensation avec un bon rendement.

Si, en effet, nous désignons par x la quantité de glycérine et par y la quantité d'alcool diglycérique contenues dans 100^g du mélange, en supposant que cet alcool diglycérique représente le seul terme qui se soit formé pendant la réaction, nous avons en appliquant le calcul précédent à la glycérine à 2 pour 100 d'acétate de sodium du tube n° 2 :

$$x = 5,0 \text{ pour } 100 \text{ de glycérine;}$$

$$y = 80,8 \text{ pour } 100 \text{ d'alcool diglycérique.}$$

Donc il est possible de condenser avec un bon rendement la glycérine, en utilisant l'acétate de sodium dans la proportion de 2 pour 100 comme catalyseur, en opérant à la température de 200° et en entraînant par un courant de gaz carbonique bien sec l'eau qui se dégage de la réaction.

Le calcul du rendement pour le tube n° 1 nous conduit aux

⁽¹⁾ Température $\theta = 200^\circ$, courant d'entraînement de CO_2 . Après refroidissement, le produit obtenu a conservé son aspect primitif, il est cependant un peu plus visqueux que la glycérine initiale.

⁽²⁾ Température $\theta = 200^\circ$, courant d'entraînement de CO_2 . Le produit obtenu est légèrement coloré en jaune et est devenu très visqueux.

chiffres suivants :

$x = 78,9$ pour 100 de glycérine;

$y = 16,5$ pour 100 d'alcool diglycérique.

On voit ainsi que la réaction de la glycérine pure n'est en rien comparable à celle obtenue après addition d'acétate de sodium comme catalyseur.

Pour clore cette série d'essais, j'ai cru bon de reprendre l'action catalytique de l'iode en solution glycélineuse dans la proportion de 0,05 pour 100, telle qu'elle est décrite dans le procédé américain (1). Dans ce but, j'ai chauffé à la température de 210° de la glycérine contenant en dissolution 0,05 pour 100 d'iode, en agitant constamment le liquide pendant 2 heures.

J'ai représenté dans le tableau suivant les résultats obtenus :

	Tenenr pour 100 en glycérine calculée d'après la méthode		Différence.
	au bichromate.	a l'acétine.	
Glycérine initiale.....	96,5	96,0	0,5
Glycérine chauffée à 210° , 2 heures en agitant constamment avec 0,05 pour 100 d'iode (2).....	98,0	94,4	3,6

En calculant comme précédemment le rendement, nous avons, en désignant par x la quantité de glycérine et par y la quantité d'alcool diglycérique, représentant le seul terme de condensation, contenues dans 100^g du mélange, trouvé les chiffres suivants :

$x = 86,5$ pour 100 de glycérine;

$y = 9,0$ pour 100 d'alcool diglycérique.

En comparant ces chiffres avec ceux que nous avons obtenus en utilisant comme catalyseur l'acétate de sodium, nous voyons qu'ici le rendement est bien plus faible. Aussi, me suis-je demandé

(1) Brevet américain Hilbert 126 467 (1912).

(2) Le produit obtenu est jaune clair, limpide, en apparence beaucoup plus visqueux que la glycérine initiale, il possède une odeur agréable rappelant celle du caramel.

si en opérant dans les mêmes conditions que pour l'acétate de sodium, c'est-à-dire en entraînant l'eau de condensation par un courant de gaz carbonique bien sec, le rendement ne serait par amélioré.

Dans ce but, j'ai chauffé pendant 24 heures de la glycérine contenant en dissolution 0,05 pour 100 d'iode, à la température de 210°, en entraînant l'eau par un courant de gaz carbonique. Le dispositif expérimental était celui que j'ai décrit précédemment pour l'acétate de sodium et le courant gazeux d'entraînement assurait en même temps l'agitation constante du liquide.

Après refroidissement, j'ai fait l'analyse de la glycérine condensée, j'ai représenté dans le tableau suivant mes résultats :

	Teneur pour 100 en glycérine calculée d'après la méthode		Différence.
	au bichromate.	à l'acétine.	
Glycérine initiale.....	96,5	96,0	0,5
Glycérine chauffée à 210° 24 heures, avec un courant de CO ² et 0,05 pour 100 d'iode (1).....	97,4	92,9	4,5

Nous voyons ainsi qu'en utilisant l'iode comme catalyseur, dans les mêmes conditions expérimentales que l'acétate de sodium et dans la proportion de 0,05 pour 100, la condensation est très faible, étant donnée la divergence entre les deux méthodes de dosage de la glycérine. En outre, les produits de la réaction sont surtout des produits de décomposition sentant fortement l'acroléine.

En résumé, il résulte des expériences précédentes, qu'il est possible de condenser la glycérine avec un bon rendement, en utilisant l'acétate de sodium comme catalyseur dans la proportion de 2 pour 100, et entraînant l'eau de condensation par un courant de gaz carbonique à la température de 200°.

L'iode utilisé comme catalyseur dans les mêmes conditions

(1) Le produit obtenu sent l'acroléine; il est légèrement visqueux, noirâtre et fluorescent et rappelle par son aspect les huiles de graissage.

expérimentales ou en utilisant le procédé américain (agitation constante de la glycérine iodée à 0,05 pour 100 pendant 2 heures à 210°) ne donne qu'une très faible condensation.

J'ai donc été ainsi conduit pour condenser la glycérine à adopter le dispositif expérimental suivant :

Dispositif expérimental. — La glycérine à 2 pour 100 d'acétate de sodium est chauffée au moyen d'un bain de sable, dans un ballon à long col muni d'une tubulure latérale. Le ballon est

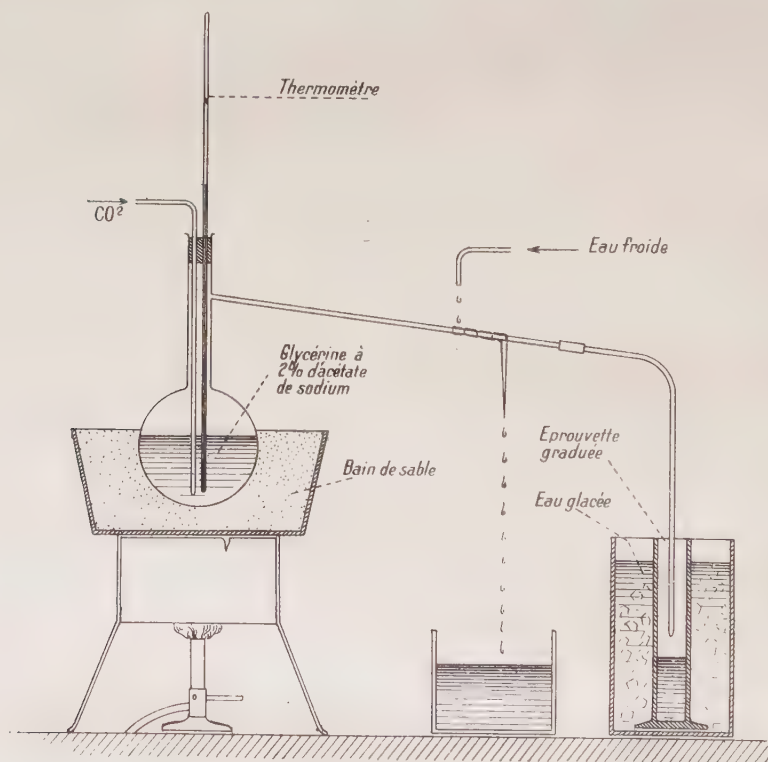


Fig. 2.

fermé par un bouchon de liège percé de deux trous; par un de ces trous passe un tube de verre effilé à une extrémité, plongeant au fond du ballon, c'est le tube d'arrivée du gaz carbonique; par le second orifice passe le thermomètre destiné à indiquer la température du liquide. La tubulure latérale est en communi-

cation avec un tube de verre effilé à une extrémité, qui se trouve à l'intérieur d'une éprouvette graduée, refroidie dans de l'eau glacée : c'est le tube de condensation. Sur son trajet se trouve un papillon en papier filtre sur lequel tombe goutte à goutte de l'eau du laboratoire et qui a pour but une première réfrigération.

Le courant de gaz carbonique est fourni par un obus industriel muni d'un détendeur.

La contenance du ballon varie avec la quantité de glycérine que l'on veut condenser, elle est de 125^{cm³} si l'on opère sur 100^g de glycérine à 2 pour 100 d'acétate de sodium et de 250^{cm³} si l'on opère sur 200^g. Le col allongé du ballon forme déflegmateur et a pour but de condenser une partie de la glycérine qui est entraînée avec la vapeur d'eau par le courant de gaz carbonique.

Cet appareil très simple est suffisant pour condenser la glycérine avec un bon rendement.

Ce dispositif m'a servi pour toutes mes recherches qui ont été effectuées à des températures diverses (depuis 200° jusqu'à 290°).



CHAPITRE II.

CONDENSATION DE LA GLYCÉRINE PAR CATALYSE A L'ACÉTATE DE SODIUM
ENTRE 200° ET 210°.

J'ai repris avec l'appareil précédemment décrit, en opérant sur 100^g de glycérine à laquelle j'avais ajouté 2 pour 100 d'acétate de sodium, mon premier essai et j'ai fait passer à la température moyenne de 205°, c'est-à-dire, en restant dans les limites 200°-210°, un courant modéré de gaz carbonique.

La déshydratation commence à la température de 150° environ; il suffit pour s'en rendre compte d'examiner le tube refroidi à l'intérieur duquel vient se déposer une première rosée de condensation. Puis, la température croissant, la quantité d'eau condensée augmente et quelques gouttes de liquide tombent dans l'éprouvette refroidie. Ce n'est qu'à partir de 200° que la réaction devient intense et que la quantité de liquide condensé croît d'une manière appréciable.

Après 48 heures de fonctionnement, j'ai arrêté l'appareil, j'avais recueilli environ 15 ^{cm}³ de liquide dans l'éprouvette refroidie. Ce liquide se présentait sous l'aspect d'une eau légèrement glycérineuse. La quantité de glycérine entraînée n'était pas très grande, car la vitesse du courant du gaz carbonique était assez lente, environ d'une bulle par seconde, et dans cette expérience je n'ai pas procédé à son dosage. Je me suis arrêté, lorsque le contenu du ballon avait pris une teinte jaunâtre. Après refroidissement, ce contenu était devenu très visqueux, coulant avec difficulté à froid; il possédait une belle fluorescence verte.

Essais de séparation des constituants.

J'ai essayé de distiller directement sous pression réduite le liquide obtenu; en opérant sous 15^{mm} de mercure; j'ai dû m'arrêter

dès le début de l'opération, une mousse abondante envahissait rapidement le ballon et son contenu passait sans distiller par la tubulure latérale dans le réfrigérant. Nivière ⁽¹⁾ avait d'ailleurs constaté le même phénomène en essayant de distiller directement dans le vide les polyglycérines industrielles et pour obtenir des résultats avait dû prendre un chemin détourné, qui consistait, en utilisant l'anhydride acétique, à transformer les polyglycérines en acétines plus volatiles, plus stables et plus facilement distillables.

J'ai donc été conduit à transformer ainsi les polyglycérines préparées par catalyse. J'ai utilisé comme agent d'acétylation l'anhydride acétique; le milieu était particulièrement favorable à la réaction, puisqu'il contenait déjà de l'acétate de sodium, catalyseur efficace dans ce cas, ainsi qu'on le sait.

Dans ce but, j'ai chauffé légèrement les polyglycérines dans un ballon en pyrex muni d'un réfrigérant ascendant, en faisant tomber goutte à goutte l'anhydride acétique par l'entonnoir supérieur. Nous reviendrons plus tard sur cette opération; contentons-nous de signaler pour l'instant que pour obtenir une acétylation complète, il faut utiliser un excès d'anhydride acétique, environ 350^g pour 100^g de produit à acétyler et maintenir le mélange à la température d'ébullition pendant 3 heures.

L'acétylation terminée, j'ai chassé le mélange d'acide et d'anhydride acétiques en excès en distillant à la pression ordinaire, puis j'ai opéré sous une pression de 15^{mm} environ. Voici les résultats obtenus :

Glycérine initiale.....	100 ^g
Glycérine condensée.....	85
Liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie.....	15

*Température d'ébullition des produits acétylés dérivés
de la glycérine condensée sous 15^{mm}.*

70°-96°.....	Il distille un mélange d'acide et d'anhydride acétiques
140-190.....	Il distille 60 ^g d'un liquide clair
210-220.....	Il distille 35 ^g d'un liquide jaune
240-250.....	Il distille 8 ^g d'un liquide brunâtre

(1) NIVIÈRE, *loc. cit.*

Il reste dans le ballon 30^g environ d'un résidu semi-solide à la température ordinaire, noirâtre, de consistance graisseuse, soluble dans l'acide acétique, l'alcool, le benzène, insoluble dans l'eau, l'éther, le tétrachlorure de carbone.

Les quantités de produits obtenus étaient trop faibles dans cette première distillation pour être rectifiées, en particulier pour le corps passant entre 240° et 250°. J'ai donc réuni les résultats de deux opérations et j'ai distillé d'abord à la pression ordinaire le mélange de produits acétylés pour en séparer l'acide et l'anhydride acétique en excès. Cette distillation s'est effectuée dans des conditions normales, puis au moment précis où l'anhydride acétique avait fini de distiller, j'ai observé un phénomène extrêmement curieux et qui la première fois n'avait pas attiré mon attention. Des cristaux blancs prenaient naissance à la surface du liquide formant un feutrage épais, envahissaient bientôt tout le ballon et m'obligeaient à arrêter le chauffage.

J'ai laissé refroidir le ballon et le phénomène inverse s'est produit, les cristaux se sont redissous et la masse est redevenue liquide. Cependant, la dissolution des cristaux n'était pas complète, aussi ai-je filtré à l'entonnoir de Büchner pour m'en débarrasser ainsi que des matières goudroneuses et distiller commodément le filtratum dans le vide. Les cristaux retenus sur le filtre étaient des cristaux d'acétate de sodium, en les reprenant par l'eau bouillante, j'ai pu les purifier par cristallisation et les caractériser par les réactions des acétates. J'en ai recueilli quelques décigrammes, par conséquent une faible partie de l'acétate de sodium initial qui était de 2 pour 100 de la glycérine à polymériser, soit 4^g.

J'ai distillé ensuite le filtratum, liquide limpide de couleur rougeâtre, représentant le mélange des produits d'acétylation des polyglycérines, sous une pression de 15^{mm} de mercure. Cette distillation donne lieu au phénomène suivant : au fur et à mesure que l'on chauffe, avant de mettre la trompe à vide en action, les cristaux précédents réapparaissent et envahissent le ballon ; si à ce moment-là on fait le vide, la masse cristalline se décompose en donnant lieu à un bouillonnement abondant avec un violent dégagement d'un mélange d'acide et d'anhydride acétique. La durée de cette décomposition est très faible, une minute à peine

et, pour obtenir un dégagement plus régulier, il suffit de faire le vide dans l'appareil avant de commencer à chauffer.

Cette réaction est due vraisemblablement à la fixation de l'acide et de l'anhydride acétique par l'acétate de sodium anhydre pour donner transitoirement naissance à des composés d'addition insolubles dans les acétines à chaud, et décomposables dans le vide sous l'influence de la chaleur.

Je n'insiste pas davantage, pour l'instant, sur cette réaction transitoire, qui marquera désormais un premier temps dans la distillation fractionnée dans le vide des acétines. Nous devons ultérieurement en tenir compte : avant les distillations sous un vide poussé, il faudra laisser distiller, dans le vide de la trompe à eau, ce qui voudra bien passer afin de nous débarrasser de ce que nous appellerons le mélange d'acide et d'anhydride acétiques fixé, lequel détériorerait les pompes à vide.

La décomposition des cristaux terminée, le liquide clair distilla normalement; voici les résultats que j'ai obtenus :

Glycérine initiale.....	200 ^g
Glycérine condensée.....	170
Liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie.....	30

*Température d'ébullition des produits acétylés de la glycérine condensée
sous 15^{mm}.*

70-96.....	Il distille un mélange d'acide et d'anhydride acétiques
140-190.....	Il distille 125 ^g d'un liquide clair
210-220.....	Il distille 60 ^g d'un liquide jaune
240-250.....	Il distille 15 ^g d'un liquide brunâtre

En continuant à chauffer, il passe en très petite quantité au voisinage de 270^o, un autre produit, puis des fumées blanches apparaissent dans le ballon, le thermomètre descend, la pression monte, le manomètre oscille, tous indices qui démontrent une réaction de décomposition.

Après refroidissement, il restait dans le ballon distillatoire, associée à des matières goudronneuses et mêlée à de l'acétate de sodium, une certaine quantité d'un produit extrêmement visqueux, à tel point que j'ai pu retourner le ballon sans le

renverser, représentant des acétines condensées, non distillables dans ces conditions.

J'ai rectifié les produits précédents sous la même pression de 15^{mm} de mercure environ et j'ai obtenu la série de produits suivants :

	Température d'ébullition sous 15 ^{mm} .
Premier produit.....	145-150°
Deuxième produit.....	215-220
Troisième produit.....	245-250

Le premier corps se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, limpide, mobile, assez soluble dans l'eau; le deuxième corps est légèrement coloré en jaune et plus visqueux que le précédent; le troisième corps est jaune foncé et sa viscosité est encore plus grande que celle des deux premiers.

Tous, y compris les quelques grammes que j'ai pu recueillir du corps distillant au voisinage de 270°, sont solubles dans l'alcool et l'éther, le benzène est le meilleur dissolvant.

Il est curieux en outre de constater qu'à partir du deuxième produit, les points d'ébullition varient régulièrement de 30 en 30 degrés.

Pour avoir une idée de leur constitution chimique, j'ai procédé à une première analyse en déterminant leur teneur en acide acétique. A cet effet, j'ai soumis pendant une demi-heure, à une douce ébullition au réfrigérant ascendant, un poids donné de substance avec un volume connu d'une solution titrée de potasse alcoolique. En titrant par différence la solution de potasse employée pour saponifier le composé, j'ai obtenu les résultats suivants :

Premier produit (Température d'ébullition : 145°-150° sous 15^{mm}).

	I.	II.
Poids de substance.....	0g,7225	0g,7170
KOH N/2 nécessaire.....	19 ^{cm} 3,78	19 ^{cm} 3,60
Acide acétique pour 100.....	82g,1	82g,0

Théorie pour la triacétine de la glycérine : 82g,5 pour 100.

Deuxième produit (Température d'ébullition : 215°-220° sous 15^{mm}).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,6875	0 ^g ,4465
KO H N/2 nécessaire.....	16 ^{cm³} ,13	10 ^{cm³} ,6
Acide acétique pour 100.....	70 ^g ,4	71 ^g ,2

Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique : 71^g, 8 pour 100.

Troisième produit (Température d'ébullition : 245°-250° sous 15^{mm}).

	I.	II.
Poids de substance.....	0 ^g ,724	0 ^g ,9315
KO H N/2 nécessaire.....	15 ^{cm³} ,9	20 ^{cm³} ,6
Acide acétique pour 100.....	65 ^g ,9	66 ^g ,3

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique : 66^g, 6 pour 100.

Quatrième produit (Température d'ébullition au voisinage de 270° sous 15^{mm}).

Poids de substance.....	0 ^g ,588
KO H N/2 nécessaire.....	12 ^{cm³} ,2
Acide acétique pour 100.....	62 ^g ,3

Théorie pour l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique : 63^g, 6 pour 100.

De cette première série d'expériences il résulte que nous avons obtenu les acétines de plusieurs polyglycérines : une di, une tri, une tétra. La première est la diglycérine de Nivière (1), car sa tétra-acétine est identique à celle de Nivière. Or celle-ci, d'après son mode d'obtention, est très probablement linéaire; je pense qu'il en est de même des autres qui appartiendraient toutes au type A :



Si cette hypothèse est exacte, on doit trouver ici une certaine régularité dans l'augmentation du point d'ébullition quand on fait croître *n* et c'est en effet ce que j'ai observé chez les dérivés acétylés à partir du deuxième terme.

Dans certaines expériences qui sont décrites plus loin, j'ai obtenu des isomères à points d'ébullition inférieurs. Ils doivent appartenir à un autre type.

(1) NIVIÈRE, *loc. cit.*

CHAPITRE III.

CONDENSATION DE LA GLYCÉRINE ENTRE 240° ET 250°.

Nous avons cherché à perfectionner notre méthode. Il était indiqué d'essayer si la formation de polyglycérines ne serait pas plus importante et plus rapide, en opérant à température plus élevée et dans un courant de gaz carbonique plus rapide; si aussi la distillation des acétines sous un vide plus poussé ne nous permettrait pas d'isoler des produits plus condensés que ceux déjà trouvés.

Préparation des polyglycérines entre 240° et 250°.

Dans le but d'obtenir une grande quantité de polyglycérines, j'ai condensé 500g de glycérine, en me plaçant d'emblée à la température de 240°-250° environ. J'ai opéré avec un courant de gaz carbonique assez rapide, dont je n'ai pas mesuré la vitesse, mais qui donnait, dans ces conditions, l'impression que la masse du liquide était soumise à une douce ébullition. Au delà d'une certaine vitesse du courant gazeux d'entraînement, il se produit à l'intérieur du ballon un brouillard de glycérine, la réaction devient irrégulière et il y a de grandes quantités de glycérine entraînée.

J'ai condensé ces 500g de glycérine en opérant par fractions de 100g, comme précédemment. J'ai arrêté la condensation au moment où la glycérine contenue dans le ballon était devenue jaune rougeâtre, presque noire et où le liquide de condensation, qui tombait dans l'éprouvette refroidie, n'était plus que de la glycérine anhydre associée à des produits de décomposition sentant l'acroléine, soit à 30^{cm³} de liquide condensé, environ.

Les polyglycérines ainsi préparées étaient jaune rougeâtre, possédant une belle fluorescence verte et après refroidissement présentaient l'aspect d'une gelée épaisse, à tel point que l'on pouvait retourner le ballon sans craindre de les renverser. Elles reprenaient leur fluidité sous l'action de la chaleur et il suffisait de les chauffer légèrement pour pouvoir les transvaser dans les récipients où j'ai effectué l'acétylation.

Après acétylation des diverses fractions, j'ai réuni les liquides obtenus et procédé au fractionnement en quatre temps :

1° Sous la pression ordinaire, j'ai chassé l'excès d'acide et d'anhydride acétiques;

2° Sous 15^{mm} de mercure, j'ai chassé l'acide et l'anhydride acétiques fixés, puis après refroidissement filtré à l'entonnoir de Büchner;

3° J'ai repris la distillation sous 15^{mm} de mercure et recueilli ce qui passait entre 140° et 240°, soit 52^g, c'est-à-dire une petite quantité de la masse totale;

4° J'ai fait ensuite un examen détaillé des acétines résiduelles qui passent au-dessus de 200° sous 15^{mm}.

Voici les résultats obtenus dans cette première séparation :

Glycérine initiale.....	500 ^g
Acétines totales correspondant au produit de condensation.....	647
Acétines distillant entre 140° et 200° sous 15 ^{mm}	52
Acétines résiduelles.....	595

Fraction 140°-200° sous 15^{mm}.

Ces acétines se présentent sous l'aspect d'un liquide légèrement coloré en jaune clair, assez mobile. Sous l'influence du refroidissement et après quelques jours de repos, il laisse déposer spontanément une masse cristalline qui tombe au fond du flacon et qui occupe environ la moitié du volume total.

Les cristaux examinés au microscope se présentent sous l'aspect d'aiguilles souples ramifiées. Ils sont presque insolubles dans l'eau froide, mais se dissolvent facilement dans l'eau bouillante

et cristallisent par refroidissement et évaporation en courtes aiguilles enchevêtrées, identiques aux aiguilles primitives. Ils sont aussi solubles dans l'alcool et leur solubilité dans ce dissolvant croît avec la température.

J'ai filtré le liquide à l'entonnoir de Büchner pour en séparer les cristaux que j'ai lavés à plusieurs reprises à l'eau froide. J'ai ainsi obtenu :

Poids des cristaux.....	5 ^g
Poids du liquide.....	47 ^g

Le liquide, redistillé sous 15^{mm}, passe presque sans laisser de résidu entre 145° et 150° et correspond à la triacétine de la glycérine.

J'ai purifié le corps cristallisé par la méthode des cristallisations successives, en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante et j'ai desséché les cristaux obtenus sous une cloche en présence d'acide sulfurique.

Ils fondaient alors à 122°.

Détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids d'acide acétique.....	43 ^g ,1275
Poids de substance dissoute.....	2 ^g ,4215
Teneur pour 100.....	5 ^g ,61
Abaissement.....	0°92
Coefficient d'abaissement.....	0,163

ce qui nous donne :

Poids moléculaire.....	$M = \frac{39}{0,163} = 238$
Poids moléculaire théorique pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ⁶	232

Analyse élémentaire.

Substance.....	0 ^g ,2485	
CO ²	0 ^g ,4705	
H ² O.....	0 ^g ,155	
		Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ⁶ .
C pour 100.....	51 ^g ,6	51 ^g ,72
H pour 100.....	6 ^g ,9	6 ^g ,89

Teneur en acide acétique.

Substance	0g,227
KOH N/2.....	3 ^{cm} g,9
Acide acétique pour 100.....	51g,5

Théorie pour $C^{10}H^8O^6$: 51g,7 pour 100.

Le corps cristallisé ⁽¹⁾ est donc une diacétine correspondant à un alcool diglycérique cyclique résultant de l'élimination de 2 molécules d'eau entre 2 molécules de glycérine, de formule $C^6H^{12}O^4$.

Lorsqu'on chauffe cette diacétine, elle fond à 122°, pour donner un liquide mobile qui se prend en masse cristalline par refroidissement; si l'on continue à chauffer, le liquide bout à la pression ordinaire en se décomposant partiellement avec dégagement de vapeurs acétiques et condensation de petits cristaux sur les parties froides du tube à essai. Dans le vide, la diacétine du diglycide distille sans décomposition entre 140° et 200° sous 15^{mm} et se dépose se séparant spontanément après distillation et repos de la triacétine de la glycérine et de la tétra-acétine de l'alcool diglycérique.

Elle est à peu près insoluble dans l'éther.

Acétines résiduelles.

Essai de séparation par dissolution fractionnée.

Le liquide non distillé resté dans le ballon est jaune noirâtre, extrêmement visqueux.

Avant de le fractionner sous un vide poussé, j'ai songé tout naturellement à en séparer les constituants par dissolution fractionnée. J'ai obtenu dans cette voie des résultats intéressants, mais pour obtenir des produits définis, j'ai dû revenir à la distillation sous un vide poussé.

J'ai commencé par faire des solutions acétiques de ces acétines, l'acide acétique étant avec le benzène leur meilleur dissolvant et j'ai essayé d'en précipiter les constituants en ajoutant goutte à goutte de l'eau distillée au moyen d'une burette graduée. J'ai

(1) RANGIER, *Comptes rendus Acad. Sc.*, 6 août 1928, p. 345.

dû ainsi ajouter un volume d'eau considérable par rapport à la quantité de solution pour obtenir des traces d'un précipité huileux et lourd. L'acide acétique, même en très petite quantité, favorise en effet la solubilité des acétines dans l'eau.

J'ai repris cette expérience en remplaçant, comme dissolvant, l'acide acétique par l'alcool et en ajoutant comme précédemment l'eau distillée goutte à goutte, sans obtenir de résultat.

J'ai épuisé ensuite ces acétines résiduelles par l'éther, à la température de l'ébullition au réfrigérant ascendant, en opérant chaque fois avec le même volume qui, dans la première opération, représentait sensiblement celui de la masse à épuiser. Après 3 heures de digestion, je décantais l'éther qui par distillation au bain-marie me donnait un résidu d'acétines solubles dans ce dissolvant. J'ai répété plusieurs fois cette opération en rassemblant chaque fois les acétines solubles. La quantité d'acétines dissoutes est sensiblement constante dans les premières opérations, puis elle diminue progressivement à chaque épuisement; ce qui prouve que leur solubilité dans l'éther décroît au fur et à mesure que la condensation moléculaire augmente, car les dernières obtenues sont extrêmement visqueuses. J'ai mis de côté en tube scellé les dernières acétines solubles dans l'éther et j'ai ainsi obtenu les chiffres suivants :

Premières acétines solubles dans l'éther.....	407 ^g
Dernières acétines solubles dans l'éther.....	18 ^g

Pour me débarrasser de l'acétate de sodium qui avait servi à faire la catalyse, j'ai épuisé le dernier résidu contenu dans le ballon par le benzène bouillant, ce qui m'a donné :

Résidu d'acétines solubles dans le benzène.....	170 ^g
---	------------------

Il ne restait plus dans le ballon d'épuisement qu'un résidu noirâtre représentant l'acétate de sodium initial associé à des goudrons. Je l'ai épuisé par l'eau bouillante et, après filtration, j'ai laissé évaporer le liquide en amorçant la cristallisation avec un petit cristal d'acétate de sodium et j'ai pu ainsi récupérer et purifier la presque totalité de l'acétate initial, ce qui prouve bien qu'il n'a joué qu'un rôle transitoire de catalyseur dans la réaction.

Le liquide soluble dans l'éther est de couleur jaune rougeâtre,

possède une belle fluorescence verte, il est très visqueux et rappelle par son aspect les huiles de graissage industrielles. Pour avoir une idée du degré de condensation des acétines qu'il contient, j'ai pris son poids moléculaire moyen, en laissant de côté les dernières acétines solubles dans l'éther que j'avais conservées en tube scellé. Voici les résultats obtenus :

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids d'acide acétique.....	44 ^g ,4320
Poids de substance dissoute.....	3 ^g ,2550
Teneur pour 100.....	7 ^g ,32
Abaissement.....	0°0,50
Coefficient d'abaissement.....	0,068

d'où

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{39}{0,068} = 573$$

Or le poids moléculaire de l'hexa-acétine de l'alcool tétraglycérique est de 566. Cependant, d'après l'indice de solubilité décroissante dans l'éther et la viscosité des liquides obtenus, qui croît au fur et à mesure que l'on s'approche du terme de l'épuisement, il est vraisemblable que le liquide soluble dans l'éther n'est pas de l'hexa-acétine de l'alcool tétraglycérique, mais un mélange d'acétines à poids moléculaires croissants.

Pour justifier cette manière de voir, j'ai distillé sous 1^{mm} de mercure 200^g de ces acétines. Voici les résultats que j'ai obtenus :

α. Au voisinage de 175° il distille 6^g d'un produit qui, sous l'action simultanée du repos et du refroidissement, laisse déposer une très petite quantité de cristaux d'acétine (diacétine d'un diglycide).

β. Au voisinage de 205° il distille 4^g d'un second produit.

γ. Au voisinage de 235° il distille 4^g d'un troisième produit.

δ. J'ai obtenu 2^g environ d'un quatrième produit à une température que je n'ai pu déterminer en raison de la faible quantité de distillat.

J'ai arrêté la distillation à ce dernier terme; après refroidissement, le produit contenu dans le ballon présentait à peu près l'aspect du produit initial, il était jaune rougeâtre, légèrement plus visqueux et plus fluorescent.

Le résidu d'acétines solubles dans le benzène, après évaporation complète de ce dissolvant, est noir, extrêmement visqueux et présente l'aspect d'une gelée très épaisse, semi-dure, il faut produire un certain effort pour y enfoncer une tige de verre qui adhère énergiquement au produit. En la retirant, il se forme de longs filaments comme le ferait une colle très épaisse.

Sous l'influence de la chaleur ce résidu d'acétines se ramollit et, au voisinage de 100°, malgré le coefficient de viscosité de la substance qui est encore très élevé, on peut le transvaser assez facilement dans d'autres récipients.

Il serait illusoire d'essayer de distiller dans le vide un tel produit; pour avoir une idée de son degré de condensation, je me suis contenté de déterminer son poids moléculaire moyen en solution acétique. Voici les résultats obtenus :

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids d'acide acétique.....	138,2100
Poids de substance dissoute.....	38,0150
Teneur pour 100.....	68,97
Abaissement.....	0°,21
Coefficient d'abaissement.....	0,030

d'où

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{39}{0,030} = 1300$$

En résumé, la condensation de la glycérine en grande quantité jusqu'au voisinage de sa limite inférieure de condensation, entre 240° et 250°, après acétylation, nous a permis de séparer :

1° Une acétine cristallisée, diacétine d'un diglycide cyclique que j'ai précédemment décrite;

2° Un mélange d'acétines solubles dans l'éther, de poids moléculaire moyen voisin de 573;

3° Un mélange d'acétines insolubles dans l'éther et solubles dans le benzène, de poids moléculaire moyen voisin de 1300.

Étant donné que le poids moléculaire de l'hexa-acétine de l'alcool tétraglycérique est voisin de 566, on voit que cette condensation nous conduit à une série d'alcools polyglycériques très élevés.

DEUXIÈME PARTIE.

MÉCANISME DE LA CATALYSE PAR L'ACÉTATE DE SODIUM.

CHAPITRE I.

ÉTUDES SUR LA MARCHÉ DE LA CATALYSE, REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS.

De ce qui précède il résulte que le nombre de molécules de glycérine qui peuvent se condenser est considérable. Nous avons séparé, par la méthode des acétines, ce qui distillait sous 15^{mm}; nous utiliserons par la suite des vides allant jusqu'à 1^{mm} de mercure, ce qui permettra des séparations plus poussées; néanmoins, il reste toujours un résidu non distillable d'un poids relativement élevé.

La mesure de la quantité de glycérine condensée au bout de temps croissants $t_1, t_2, \dots, t_n$ pourrait se déduire de la quantité d'eau formée, mais ce n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire. En effet, le liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie ne représente pas seulement l'eau de condensation de la réaction, il y a de la glycérine entraînée simultanément par le courant de gaz carbonique et cette quantité est variable; au début de l'expérience, le premier centimètre cube de liquide condensé est de l'eau à peu près pure et, au bout d'un certain temps t , 1^{cm³} de liquide condensé sera d'autant plus riche en glycérine que t sera plus grand.

Dans ces conditions, il devient illusoire d'essayer d'appliquer des équations d'équilibre ou de dynamique chimique à un système aussi mal défini. Tout ce que nous pouvons prédire c'est que la température aura une action accélératrice sur la vitesse de la réaction et vraisemblablement aussi modificatrice en ce qui concerne la nature et le rendement en tel ou tel constituant.

J'ai donc été ainsi conduit, pour étudier le mécanisme de la catalyse, à opérer de la façon suivante :

J'ai fait plusieurs séries d'expériences dans une échelle de tempé-

ratures allant de 200° jusqu'au voisinage de 290° , température d'ébullition de la glycérine à la pression ordinaire :

- 1^o Entre 200° et 210° , à la température d'environ 205° ;
- 2^o Entre 220° et 230° , à la température d'environ 225° ;
- 3^o Entre 240° et 250° , à la température d'environ 245° ;
- 4^o Entre 260° et 270° , à la température d'environ 265° ;
- 5^o Entre 270° et 275° , à la température d'environ 272° .

Dans chaque série d'expériences, la vitesse du courant gazeux d'entraînement était réglée à sa vitesse maxima, c'est-à-dire celle au delà de laquelle un brouillard de glycérine se produisait dans le ballon. J'ai dû ralentir sensiblement la vitesse de ce courant de gaz carbonique pour éviter l'entraînement de grandes quantités de glycérine, dans les deux dernières séries d'expériences, à 265° et à 275° , c'est-à-dire au voisinage du point d'ébullition du liquide.

J'ai mesuré dans chaque série, au bout de temps variables $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$, les volumes $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_3, \dots, \nu_n$ de liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie. J'y ai dosé la glycérine entraînée, par la méthode au bichromate et, par différence, j'obtenais ainsi la quantité d'eau de condensation. Je me suis demandé, si le courant gazeux n'entraînait pas, avec la glycérine, une partie des alcools polyglycériques préparés, malgré leur point d'ébullition élevé et leur quantité relativement faible dans le mélange. Pour m'en rendre compte, sur des prises d'essai des liquides de condensation j'ai dosé la glycérine par la méthode au bichromate et par le procédé à l'acétine; or même avec des liquides de condensation opalescents, les résultats ont toujours été sensiblement concordants.

Pour la représentation graphique des résultats, nous porterons en abscisses l'eau de condensation et en ordonnées les quantités de glycérine et d'alcool polyglycériques correspondantes. Nous verrons ainsi suivant quelle loi, ou plutôt suivant quel ordre approximatif, apparaissent et se superposent les produits de condensations croissantes en fonction d'un degré déterminé de condensation (eau condensée). La loi qualitative de vitesse croissant avec la température s'affirme cependant, même sans vérification numérique possible; aussi porterons-nous en abscisses à côté des

poids $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ d'eau condensée, les temps $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ correspondants.

J'ai fait toutes mes expériences en utilisant, comme courant d'entraînement, un courant de gaz carbonique, il m'a été impossible de me procurer un obus d'azote industriel, ce qui n'aurait pas modifié sensiblement mes résultats. J'ai fait cependant quelques condensations en utilisant un courant d'air bien sec, l'opération s'effectue de la même façon, mais le liquide contenu dans le ballon brunit très rapidement sous l'influence de l'oxygène.

Nous allons donc, en opérant chaque fois sur 100^g de glycérine, étudier la loi ou le mécanisme des condensations à des températures croissantes.

CHAPITRE II.

CATALYSE ENTRE 200° ET 250°.

I. — CATALYSE A 205°.

La vitesse du courant de gaz carbonique étant de 70 ^{cm}³ à la minute donnait l'impression que le liquide contenu dans le ballon était soumis à une douce ébullition. C'était évidemment un courant très rapide, mais qui abrégait considérablement la durée de l'opération et évitait le noircissement de la masse.

En chauffant doucement le liquide au bain de sable, l'eau d'hydratation de la glycérine commence à entrer en ébullition à l'intérieur de la masse au voisinage de 185° et distille lentement sans qu'on ait besoin de faire passer le courant de gaz carbonique. Puis, le courant gazeux entrant en action, il faut environ 30 minutes pour obtenir les deux premiers centimètres cubes de liquide dans l'éprouvette refroidie et, à partir de cet instant, la vitesse devient uniforme, à raison de 1 ^{cm}³ par heure, jusqu'au voisinage de 20 ^{cm}³.

J'ai fait dans les mêmes conditions expérimentales trois opérations consécutives, en arrêtant la première opération à 12^g, 5, la deuxième à 17^g, 0 et la troisième à 23^g, 7 de liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie.

Les produits de condensation contenus dans le ballon étaient légèrement ambrés, d'autant plus visqueux que la condensation était poussée plus loin, à tel point que le dernier avait la consistance du miel; quant aux produits d'acétylation, ils étaient jaune rougeâtre plus ou moins visqueux et plus ou moins fluorescents.

Au cours de ces opérations, j'ai isolé : une tétra-acétine d'un

alcool diglycérique et une penta-acétine d'un alcool triglycérique, qui semblent appartenir au type A de condensation.

J'ai résumé dans le tableau suivant les résultats obtenus :

Catalyse à 205°.

Glycérine initiale (96,5 pour 100 de glycérol)..... 100^g
Acétate de sodium..... 2^g

	PREMIÈRE EXPÉRIENCE.	DEUXIÈME EXPÉRIENCE.	TROISIÈME EXPÉRIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience.....	^g 12,5	^g 17,0	^g 23,7
Poids de la glycérine entraînée.	6,6	7,3	10,6
Poids de l'eau de condensation.	5,9	9,7	13,1
Poids des acétines distillant à 115°-125° sous 1 ^{mm}	^g 125,0	^g 59,0	^g 25,0
Poids des acétines distillant à 175°-185° sous 1 ^{mm}	33,0	35,0	16,5
Poids des acétines distillant au voisinage de 205° sous 1 ^{mm} .	2,5	5,0	2,5
Poids du résidu non distillable restant dans le ballon.....	5,0	36,0	56,0

Analyse des produits de distillation.

Fraction 115°-125° sous 1^{mm}. — A la troisième rectification le produit obtenu passe entre 119° et 120° sous 1^{mm} de mercure. C'est le point d'ébullition de la triacétine de la glycérine.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther. En effet :

Substance 0^g,244
KOH N/2 correspondante..... 6^{cm}8,7
Acide acétique pour 100..... 82^g,2

Théorie pour la triacétine de la glycérine : 82^g, 5 pour 100.

Fraction 175°-185° sous 1^{mm}. — A la troisième rectification le produit obtenu passe entre 178° et 180° sous 1^{mm} de mercure. C'est la tétra-acétine d'un alcool diglycérique. En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance	0g,647
KOH N/2 correspondante.....	15cm ³ ,4
Acide acétique pour 100.....	71g,4

Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique : 71g, 8 pour 100.

Analyse élémentaire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0,466	0,247
CO ²	0,8595	0,4555
H ² O.....	0,277	0,146

d'où en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour C ¹⁴ H ²² O ⁹ .
C pour 100.....	50g,30	50g,29	50g,29
H pour 100.....	6g,60	6g,58	6g,58

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	3g,3110
Poids de dissolvant.....	47g,2485
Teneur pour 100.....	7g,0
Abaissement.....	0°0,80
Coefficient d'abaissement.....	0,114

d'où :

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{39}{0,114} = 341$$

Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique : M = 334.

La concordance est donc suffisante; je pense qu'on peut rapporter ce corps au type A de condensation, sa formule serait :



La tétra-acétine de cet alcool diglycérique se présente sous l'aspect d'un liquide incolore huileux, de saveur très amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool, le benzène et presque insoluble dans l'eau.

Elle bout à 178°-180° sous 1^{mm} et à 196°-197° sous 3^{mm} de mercure (1).

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de 1,185. En effet :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 17°, 5.	5g,9070
Poids du même volume d'eau à 17°, 5.....	4g,9830

d'où

$$D_{17^{\circ},5} = \frac{5,9070}{4,9830} = 1,185.$$

Son coefficient de viscosité à 17°, 5 est de : 3,5 C. G. S.

Fraction distillant au voisinage de 205° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 208° et 210° sous 1^{mm} de mercure.

C'est la penta-acétine d'un alcool triglycérique. En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance	0g,3295
KOH N/2 correspondante.....	7 ^{cm} 3,3
Acide acétique pour 100.....	66g,4

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique : 66g,6 pour 100.

Analyse élémentaire.

	I.	II.
	^g	^g
Poids de substance.....	0,418	0,205
CO ²	0,7755	0,3805
H ² O.....	0,2495	0,123

d'où en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour C ¹⁹ H ³⁰ O ¹² .
C pour 100.....	50g,59	50g,6	50g,66
H pour 100.....	6g,6	6g,66	6g,66

(1) NIVIÈRE, *loc. cit.*

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique

Poids de substance.....	4 ^g ,1555
Poids de dissolvant.....	45 ^g ,0795
Teneur pour 100.....	9 ^g ,21
Abaissement.....	0°0,83
Coefficient d'abaissement.....	0,090

d'où

$$\text{Poids moléculaire} \dots\dots\dots M = \frac{3,9}{0,090} = 433$$

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique : 450

La concordance est donc suffisante; je pense qu'on peut rapporter aussi ce corps au type A de condensation, sa formule serait :



La penta-acétine de cet alcool triglycérique se présente sous l'aspect d'un liquide légèrement ambré, huileux, de saveur très amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique l'éther, l'alcool, le benzène et presque insoluble dans l'eau.

Elle bout à 208°-210° sous 1^{mm} de mercure.

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de : 1,194. En effet :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 17°, 5.	5 ^g ,9510
Poids du même volume d'eau à 17°, 5.....	4 ^g ,9830

d'où

$$D_{17^{\circ},5} = \frac{5,9510}{4,9830} = 1,194.$$

Son coefficient de viscosité à 17°, 5 est de : 12,9 C. G. S.

Teneur en acide acétique des résidus.

J'ai déterminé, au moyen de la solution de potasse alcoolique N/2, la teneur en acide acétique des résidus d'acétines non

distillables, déduction faite de l'acétate de sodium qu'il contient, soit 2g, dans chaque opération.

Dans chaque résidu, les chiffres obtenus m'ont permis de remonter par le calcul en remplaçant $\text{CH}^3 \text{CO}^2$ par OH à la quantité d'alcools polyglycériques résiduels du non dosé, qui s'est montrée sensiblement constante et voisine de 50 pour 100.

Représentation graphique.

Avec les données précédentes, nous pouvons calculer les poids de glycérine et d'alcools polyglycériques correspondant aux acétines obtenues et résumer les résultats dans le tableau suivant :

Catalyse à 205°.

Glycérine initiale..... 100g
Acétate de sodium..... 2g

	PREMIÈRE EXPÉRIENCE.	DEUXIÈME EXPÉRIENCE.	TROISIÈME EXPÉRIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience.....	12,5 ^g	17,0 ^g	23,7 ^g
Poids de la glycérine entraînée.	6,6	7,3	10,6
Poids de l'eau de condensation.	5,9	9,7	13,1
Glycérine non condensée correspondant à la triacétine.....	52,7 ^g	24,9 ^g	10,5 ^g
Alcool diglycérique correspondant à la tétra-acétine.....	16,4	17,3	8,2
Alcool triglycérique correspondant à la penta acétine.....	1,3	2,6	1,3
Alcools polyglycériques supérieurs correspondant aux acétines du résidu non distillable	1,5	17,0	27,0

d'où la représentation graphique suivante :

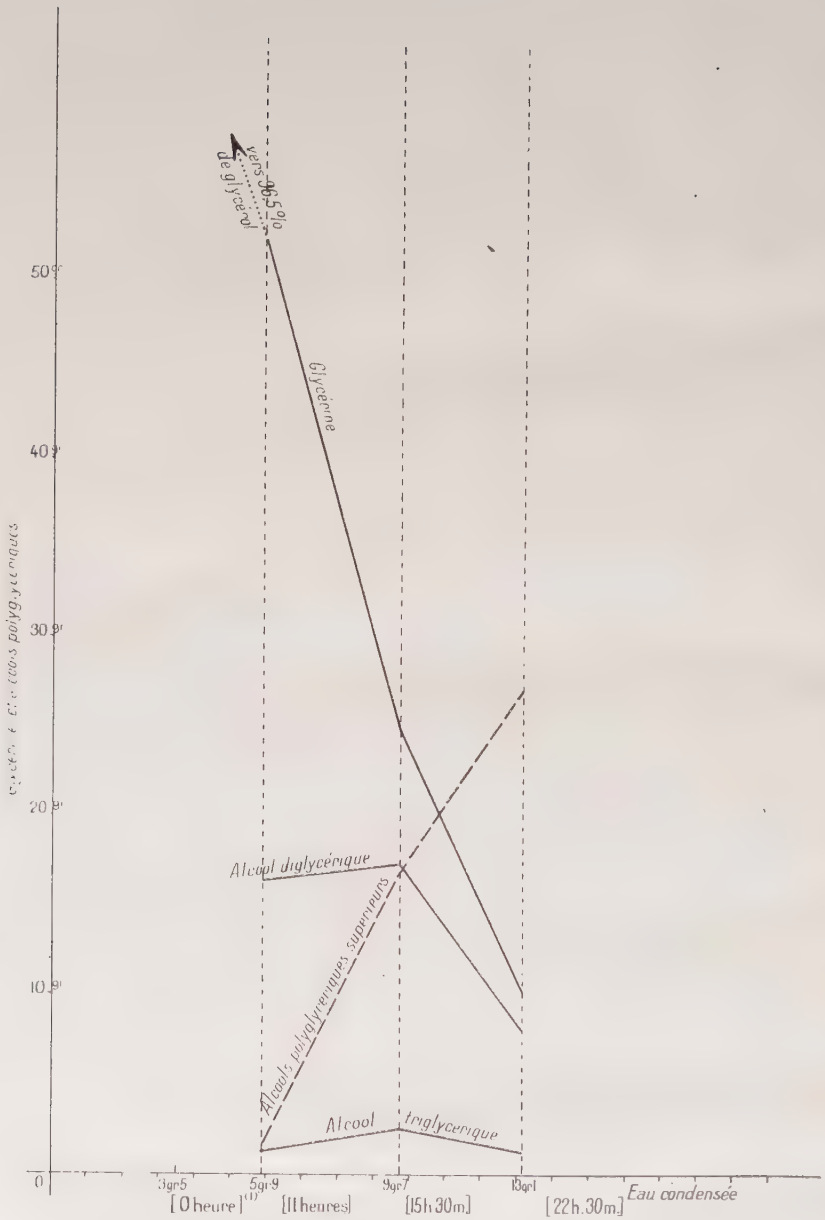


Fig. 3.

Remarque. — Il y a lieu de tenir compte du fait qu'en outre de l'eau formée dans la réaction, on recueillait aussi 3^{gr}, 5 d'eau contenue dans la glycérine utilisée.

II. — CATALYSE A 225°.

La vitesse du courant de gaz carbonique était de 70^{cm³} à la minute. Dans ces conditions, il faut 30 minutes pour condenser 2^{cm³} de liquide et, à partir de cet instant, la vitesse devient uniforme, à raison de 1^{cm³} de liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie toutes les 30 minutes, jusqu'au voisinage de 20^{cm³}.

J'ai résumé dans le tableau suivant les résultats obtenus :

Catalyse à 225°.

Glycérine initiale (96,5 pour 100 de glycérol)..... 100^g
Acétate de sodium..... 2^g

	PREMIÈRE EXPÉRIENCE.	DEUXIÈME EXPÉRIENCE.	TROISIÈME EXPÉRIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience.....	^g 11,8	^g 16,7	^g 20,6
Poids de la glycérine entraînée.	3,8	3,4	2,9
Poids de l'eau de condensation.	8,0	13,3	17,7
Poids des acétines distillant à 115°-125° sous 1 ^{mm}	^g 112,0	^g 30,0	^g 16,0
Poids des acétines distillant à 175°-185° sous 1 ^{mm}	32,0	22,0	20,0
Poids des acétines distillant au voisinage de 205° sous 1 ^{mm} .	7,0	7,0	4,0
Poids du résidu non distillable restant dans le ballon.....	5,0	50,0	85,0

Analyse des produits de distillation.

Fraction 115°-125° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 119° et 120° sous 1^{mm} de mercure. C'est le point d'ébullition de la triacétine de la glycérine.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,700
KOH N/2 correspondante.....	19 ^{cm³} ,3
Acide acétique pour 100.....	82g,7

Théorie pour la triacétine de la glycérine : 82g,5 pour 100.

Fraction 175°-185° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 178°-180° sous 1^{mm} de mercure. C'est le point d'ébullition de la tétra-acétine d'un alcool diglycérique.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,5345
KOH N/2 correspondante.....	12 ^{cm³} ,7
Acide acétique pour 100.....	71g,3

Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique : 71g,8 pour 100.

Fraction distillant au voisinage de 205° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 208° et 210° sous 1^{mm} de mercure. C'est le point d'ébullition de la penta-acétine d'un alcool triglycérique.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,424
KOH N/2 correspondante.....	9 ^{cm³} ,4
Acide acétique pour 100.....	66g,5

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique : 66g,6 pour 100.

Teneur en acide acétique des résidus.

Les chiffres obtenus m'ont permis de calculer comme précédemment la quantité d'alcools polyglycériques du non dosé, qui s'est montrée sensiblement constante et voisine de 50 pour 100.

Représentation graphique.

Avec les données précédentes, nous pouvons calculer les poids de glycérine et d'alcools polyglycériques correspondant aux acétines obtenues et résumer les résultats dans le tableau suivant :

Catalyse à 225°.

Glycérine initiale..... 100^g
Acétate de sodium..... 2^g

	PREMIÈRE EXPÉRIENCE.	DEUXIÈME EXPÉRIENCE.	TROISIÈME EXPÉRIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience.....	11,8 ^g	16,7 ^g	20,6 ^g
Poids de la glycérine entraînée.	3,8	3,4	2,9
Poids de l'eau de condensation.	8,0	13,3	17,7
Glycérine non condensée correspondant à la triacétine.....	47,2 ^g	12,6 ^g	6,7 ^g
Alcool diglycérique correspondant à la tétra-acétine.....	15,9	10,9	9,9
Alcool triglycérique correspondant à la penta-acétine.....	3,7	3,7	2,1
Alcools polyglycériques supérieurs correspondant aux acétines du résidu non distillable.	1,5	24,0	41,5

d'où la représentation graphique suivante :

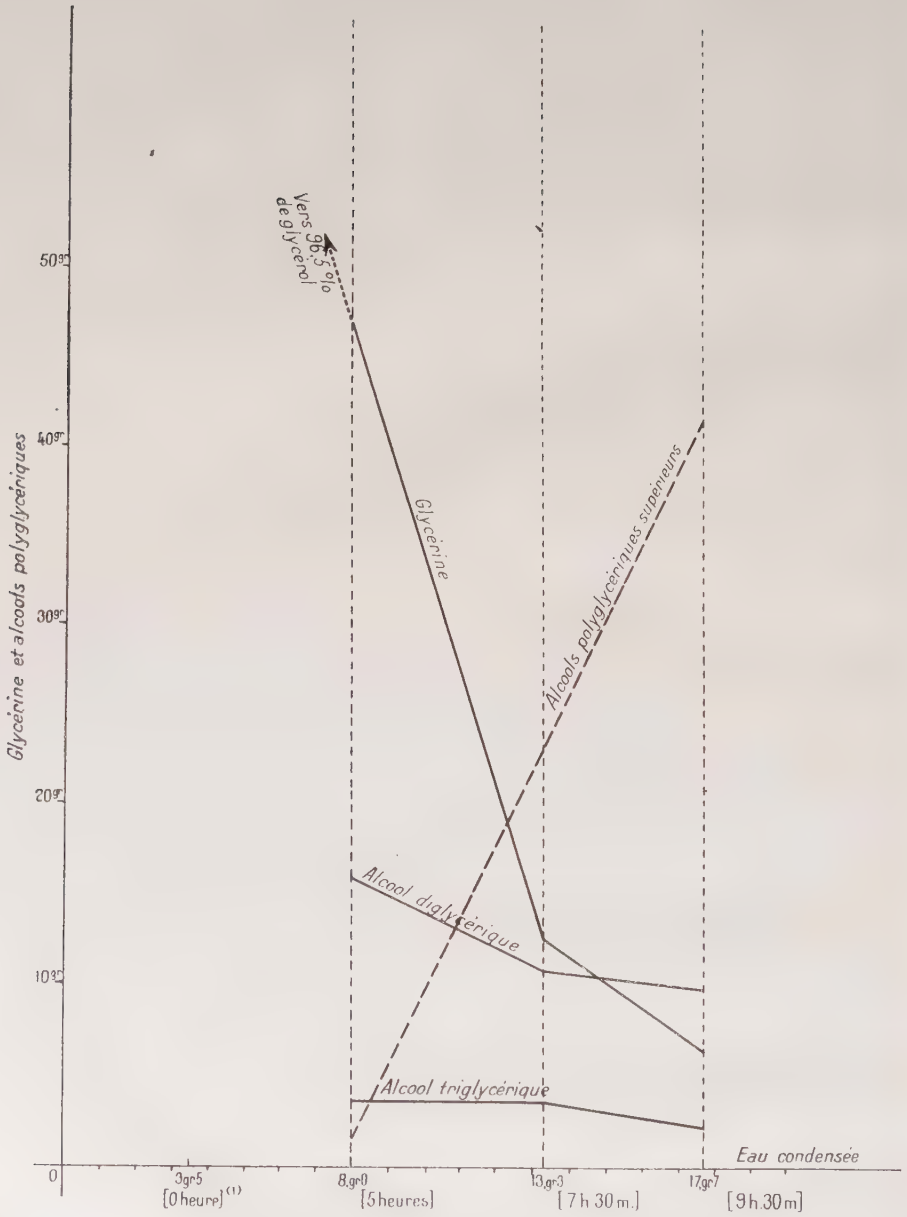


Fig. 4.

36,5 [0 heure]. Voir remarque, page 50.

III. — CATALYSE A 245°.

La vitesse du courant de gaz carbonique était de 70^{cm³} à la minute comme dans la série d'expériences précédentes. A cette vitesse, il faut 5 minutes environ pour recueillir les deux premiers centimètres cubes de liquide dans l'éprouvette refroidie; à partir de cet instant la vitesse est de 1^{cm³} toutes les 15 minutes, jusqu'au voisinage de 15^{cm³}, puis on ne recueille plus que 1^{cm³} toutes les 30 minutes jusqu'au voisinage de 20^{cm³} et il faut ensuite plusieurs heures pour obtenir 30^{cm³} de liquide condensé.

Ce liquide de condensation qui est limpide jusqu'au voisinage de 15^{cm³} devient ensuite opalescent et au delà du vingtième centimètre cube devient laiteux, puis jaunâtre au trentième centimètre cube qui représente la limite inférieure de condensation. Dans le dernier centimètre cube recueilli, j'ai trouvé 0^g, 845 de glycérine par la méthode au bichromate. A la fin de la réaction il se dégage en outre des produits sentant fortement l'acroléine.

Le contenu du ballon de condensation limite était de couleur noirâtre et par refroidissement se prenait en une gelée épaisse.

Au cours des opérations effectuées, j'ai isolé avec les acétines que j'ai rencontrées à des températures plus basses, l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique et l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique.

J'ai représenté dans le tableau suivant les résultats obtenus dans lesquels figurent les poids d'acide et d'anhydride acétiques fixés par 100^g de produit initial à des degrés divers de condensation.

Catalyse à la température de 245°.

Glycérine initiale (96,5 pour 100 de glycérol) 100^g
 Acétate de sodium 2^g

	PREMIÈRE EXPÉRIENCE.	DEUXIÈME EXPÉRIENCE.	TROISIÈME EXPÉRIENCE.	QUATRIÈME EXPÉRIENCE.	CINQUIÈME EXPÉRIENCE.	SIXIÈME EXPÉRIENCE.	SEPTIÈME EXPÉRIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience.	8,2 ^g	11,3 ^g	16,6 ^g	15,4 ^g	20,7 ^g	25,1 ^g	32,3 ^g
Poids de la glycérine entraînée...	1,1	1,3	3,3	1,8	3,3	5,4	11,1
Poids de l'eau de condensation...	7,1	10,0	13,0	13,6	17,4	19,7	21,2
Poids des acétines distillant à 115°-125° sous 1 ^{mm}	98,0 ^g	58,0 ^g	52,0 ^g	40,0 ^g	30,0 ^g	10,0(*) ^g	5,0(*) ^g
Poids des acétines distillant à 175°-185° sous 1 ^{mm}	38,0	38,0	35,0	25,0	8,0	7,0(*)	2,0(*)
Poids des acétines distillant à 205°-215° sous 1 ^{mm}	20,0	12,0	10,0	10,0	5,0	4,0	2,0
Poids des acétines distillant à 235°-245° sous 1 ^{mm}	»	5,0	10,0	8,0	5,0	4,0	,
Poids des acétines distillant au voisinage de 260° sous 1 ^{mm}	»	1,5	4,0	3,0	2,5	»	»
Poids du résidu non distillable restant dans le ballon.....	5,0	23,0	21,0	62,0	82,0	85,0	90,0
Acide et anhydride acétiques fixés.	12,0	12,0	20,0	20,0	22,0	35,0	35,0

(*) Plus des traces d'acétine cristallisée.

Analyse des produits de distillation.

Fraction 115°-125° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 119° et 120° sous 1^{mm} de mercure. C'est le point d'ébullition de la triacétine de la glycérine.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,6255
KOH N/2 correspondante.....	17 ^{cm³} ,2
Acide acétique pour 100.....	82g,5

Théorie pour la triacétine de la glycérine : 82g,5 pour 100.

Fraction 175°-185° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 178° et 180° sous 1^{mm} de mercure. C'est le point d'ébullition de la tétra-acétine d'un alcool diglycérique.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,750
KOH N/2 correspondante.....	17 ^{cm³} ,9
Acide acétique pour 100.....	71g,6

Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique : 71g,8 pour 100.

Fraction 205°-215° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 208° et 210° sous 1^{mm} de mercure. C'est le point d'ébullition de la penta-acétine d'un alcool triglycérique.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,541
KOH N/2 correspondante.....	12 ^{cm³} ,0
Acide acétique pour 100.....	66g,5

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique : 66g,6 pour 100.

Fraction 235°-245° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 238° et 240° sous 1^{mm} de mercure. C'est l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique. En effet :

Teneur en acide acétique.

	I.	II.
Substance	0g,515	1g,079
KOH N/2 correspondante.....	10 ^{cm³} ,9	22 ^{cm³} ,8
Acide acétique pour 100.....	63g,5	63g,4

Théorie pour l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique : 63g,6 pour 100

Analyse élémentaire.

	I.	II.
Poids de substance.....	0g,355	0g,1175
CO ²	0g,662	0g,219
H ² O.....	0g,215	0g,0715

d'où en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour C ²⁴ H ³⁸ O ¹⁵ .
C pour 100.....	50g,85	50g,83	50g,88
H pour 100.....	6g,72	6g,76	6g,71

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	4g,6795
Poids de dissolvant.....	48g,094
Teneur pour 100.....	9g,72
Abaissement.....	0° 69
Coefficient d'abaissement.....	0,071

d'où :

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{39}{0,071} = 549$$

Théorie pour l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique. 566

La concordance est donc suffisante; je pense qu'on peut rapporter ce corps au type A de condensation,, sa formule serait :



L'hexa-acétine de cet alcool tétraglycérique se présente sous l'aspect d'un liquide ambré huileux de saveur très amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'eau.

Elle bout à 238°-240° sous 1^{mm} de mercure.

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de 1,197. En effet :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 17°, 5.	4g,3780
Poids du même volume d'eau à 17°, 5.....	3g,6580

d'où

$$D_{17,5} = \frac{4,3780}{3,6580} = 1,197.$$

Son coefficient de viscosité à 17°, 5 est de 16,1 C. G. S.

Fraction distillant au voisinage de 260° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 268° et 270° sous 1^{mm} de mercure.

C'est l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique. En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance	0g,281
KOH N/2 correspondante.....	5cm ³ ,8
Acide acétique pour 100.....	61g,9

Théorie pour l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique : 61g,5 pour 100.

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0g,225
CO ²	0g,421
H ² O.....	0g,136

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ²⁹ H ⁴⁶ O ¹⁸ .
C pour 100.....	51g,0	51g,02
H pour 100.....	6g,71	6g,73

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	4g,525
Poids de dissolvant.....	48g,021
Teneur pour 100.....	9,42
Abaissement.....	0°,55
Coefficient d'abaissement.....	0,058

d'où :

$$\text{Poids moléculaire} \dots\dots\dots M = \frac{39}{0,058} = 672$$

Théorie pour l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique : 682.

La concordance est donc suffisante; je pense qu'on peut rapporter aussi ce corps au type A de condensation; sa formule serait



L'hepta-acétine de cet alcool pentaglycérique se présente sous

l'aspect d'un liquide ambré huileux très visqueux, coulant avec difficulté à froid et de saveur très amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'eau.

Elle bout à 268°-270° sous 1^{mm} de mercure.

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de 1,200. En effet :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 17°, 5.	0g,4400
Poids du même volume d'eau à 17°, 5.....	0g,3665

d'où

$$D_{17,5} = \frac{0,4400}{0,3665} = 1,200.$$

Son coefficient de viscosité à 17°, 5 est de 19,0 C. G. S.

Acide et anhydride acétiques fixés.

En examinant le tableau précédent (p. 56) on voit que la quantité d'acide et d'anhydride acétiques fixés est proportionnelle au degré de condensation de la glycérine. Or, tous les produits d'acétylation renferment la même quantité d'acétate de sodium, soit 2g, qui fixe dans chaque opération la même quantité d'acide et d'anhydride acétiques.

Il est donc vraisemblable d'admettre que les fonctions éthers-oxydes des alcools polyglycériques fixent de l'acide acétique pour donner des composés d'addition.

Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de ces produits accessoires de l'acétylation, pour ne pas m'éloigner du but que je m'étais proposé.

Représentation graphique.

Avec les données précédentes, nous pouvons calculer les poids de glycérine et d'alcools polyglycériques correspondant aux acétines obtenues et résumer les résultats dans le tableau suivant :

Catalyse à 245°.

Glycérine initiale 100^g
 Acétate de sodium 2^g

	PREMIÈRE EXPERIENCE.	DEUXIÈME EXPERIENCE.	TROISIÈME EXPERIENCE.	QUATRIÈME EXPERIENCE.	CINQUIÈME EXPERIENCE.	SIXIÈME EXPERIENCE.	SEPTIÈME EXPERIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience.....	8, ^g ₂	11, ^g ₃	16, ^g ₃	15, ^g ₄	20, ^g ₇	25, ^g ₁	32, ^g ₃
Poids de la glycérine entraînée...	1, ^g ₁	1, ^g ₃	3, ^g ₃	1, ^g ₈	3, ^g ₃	5, ^g ₄	11, ^g ₁
Poids de l'eau de condensation...	7, ^g ₁	10, ^g ₀	13, ^g ₀	13, ^g ₆	17, ^g ₄	19, ^g ₇	21, ^g ₂
Glycérine non condensée corres- pondant à la triacétine.....	41, ^g ₃	24, ^g ₄	21, ^g ₉	16, ^g ₈	12, ^g ₆	4, ^g ₂	2, ^g ₁
Alcool diglycérique correspondant à la tétra-acétine.....	19, ^g ₁	19, ^g ₁	17, ^g ₃	12, ^g ₄	3, ^g ₉	3, ^g ₄	0, ^g ₉
Alcool triglycérique correspondant à la penta-acétine.....	10, ^g ₇	6, ^g ₄	5, ^g ₃	5, ^g ₃	2, ^g ₆	2, ^g ₁	1, ^g ₀
Alcool tétraglycérique correspon- dant à l'hexa-acétine.....	»	2, ^g ₇	5, ^g ₅	4, ^g ₄	2, ^g ₇	2, ^g ₂	»
Alcool pentaglycérique correspon- dant à l'hepta-acétine.....	»	0, ^g ₈	2, ^g ₂	1, ^g ₇	1, ^g ₄	»	»

d'où la représentation graphique suivante :

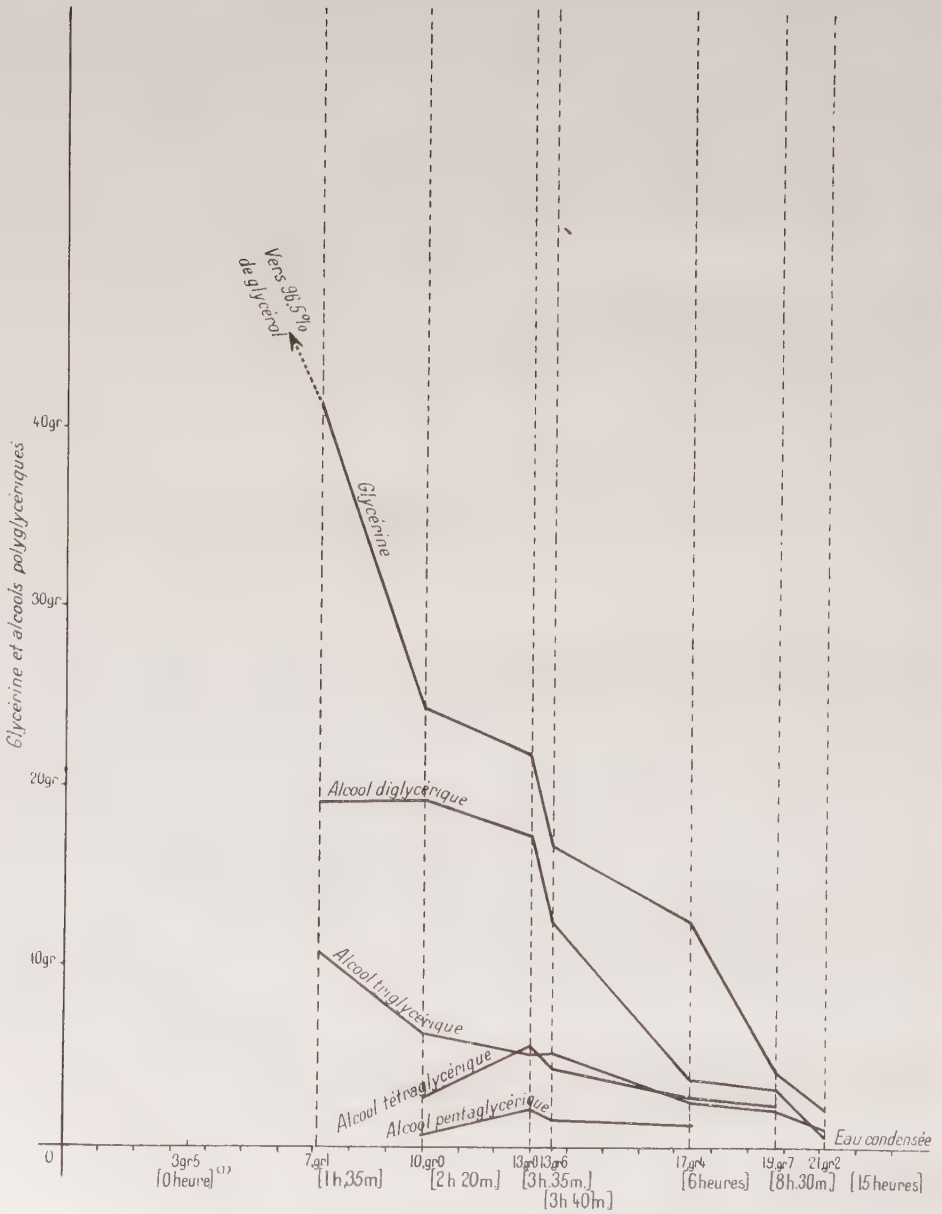


Fig. 5.

38,5 [0 heure]. Voir remarque, page 50].

CHAPITRE III.

CATALYSE ENTRE 260° ET 280°.

J'ai fait deux séries d'expériences à 265° et à 272°, dans lesquelles j'ai dû ralentir la vitesse du courant de gaz carbonique précédent à une bulle environ par seconde, pour éviter l'entraînement de fortes proportions de glycérine.

Dans ces conditions, la condensation est très rapide. A 270°, on recueille les cinq premiers centimètres cubes de liquide condensé en quelques secondes, il faut ensuite 2 minutes pour recueillir le sixième centimètre cube, 2 minutes pour le septième centimètre cube, 2 minutes pour le huitième centimètre cube; à partir de cet instant la vitesse devient uniforme à raison de 1^{cm³} toutes les 4 minutes jusqu'au voisinage de 15^{cm³}.

En poussant à fond la condensation à 270°, dans les mêmes conditions qu'à 245°, je n'ai jamais constaté dans les produits de tête de distillation (triacétine et tétra-acétine), par le refroidissement et le repos prolongé, l'apparition de cristaux d'acétine. Or, à 245°, l'acétine cristallisée précédemment décrite, diacétine d'un diglycide cyclique, se déposait spontanément dans ces deux éthers, après quelques jours de repos à la température du laboratoire. Il semble donc qu'au-dessus de 250° et à la limite inférieure de condensation de la glycérine, le diglycide cyclique ne prend plus naissance dans le milieu glycérine et alcools polyglycériques.

I. — CATALYSE A 265°.

Au cours des opérations effectuées à 265°, j'ai isolé avec les acétines que j'ai rencontrées à des températures plus basses, l'octa-acétine d'un alcool hexaglycérique et la nona-acétine d'un alcool heptaglycérique.

J'ai représenté dans le tableau suivant les résultats obtenus :

Catalyse à 265°.

Glycérine initiale (96,5 pour 100 de glycérol)..... 100^g
 Acétate de sodium..... 2^g

	PREMIÈRE EXPERIENCE.	DEUXIÈME EXPERIENCE.	TROISIÈME EXPERIENCE.	QUATRIÈME EXPERIENCE.	CINQUIÈME EXPERIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience	12,7 ^g	13,6 ^g	15,4 ^g	17,3 ^g	19,5 ^g
Poids de la glycérine entraînée.....	3,2	3,1	1,9	2,8	3,3
Poids de l'eau de condensation.....	9,5	10,5	13,5	14,5	16,2
Poids des acétines distillant à 115°-125° sous 1 ^{mm}	70,0 ^g	50,0 ^g	40,0 ^g	25,0 ^g	18,0 ^g
Poids des acétines distillant à 175°-185° sous 1 ^{mm}	35,0	45,0	39,0	14,0	13,0
Poids des acétines distillant à 205°-215° sous 1 ^{mm}	10,0	12,0	24,0	27,0	10,0
Poids des acétines distillant à 235°-245° sous 1 ^{mm}	6,0	7,0	14,0	15,0	7,0
Poids des acétines distillant à 265°-275° sous 1 ^{mm}	»	4,0	8,0	9,0	4,0
Poids des acétines distillant à 295°-300° sous 1 ^{mm}	»	2,0	6,0	7,0	4,0
Poids des acétines distillant au voisinage de 320° sous 1 ^{mm}	»	»	2,0	4,0	2,0
Poids du résidu non distillable restant dans le ballon.....	10,0	14,0	15,0	37,0	72,0

Analyse des produits de distillation.

Fraction 115°-125° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 119° et 120° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de la triacétine de la glycérine.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,3255
KOH N/2 correspondante.....	9 ^{cm³} ,0
Acide acétique pour 100.....	82g,9

Théorie pour la triacétine de la glycérine : 82g,5 pour 100.

Fraction 175°-185° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 178° et 180° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de la tétra-acétine d'un alcool diglycérique.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet.

Substance	0g,4220
KOH N/2 correspondante.....	10 ^{cm³} ,1
Acide acétique pour 100.....	71g,8

Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique : 71g,8 pour 100

Fraction 205°-215° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 208° et 210° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de la penta-acétine d'un alcool triglycérique.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,310
KOH N/2 correspondante.....	6 ^{cm³} ,9
Acide acétique pour 100.....	66g,7

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique : 66,6 pour 100.

Fraction 235°-245° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 238° et 240° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,281
KOH N/2 correspondante.....	6 ^{cm³} ,0
Acide acétique pour 100.....	64g,0

Théorie pour l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique : 63g, 6 pour 100.

Fraction 265°-275° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 268° et 270° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther. En effet :

Substance	0g,3225
KOH N/2 correspondante	6 ^{cm³} ,6
Acide acétique pour 100.....	61g,3

Théorie pour l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique : 61g,5 pour 100.

Fraction 295°-300° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 298° et 300° sous 1^{mm}. C'est l'octa-acétine d'un alcool hexaglycérique. En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance	0g,3580
KOH N/2 correspondante.....	7 ^{cm³} ,2
Acide acétique pour 100.....	60g,3

Théorie pour l'octa-acétine d'un alcool hexaglycérique : 60g,1 pour 100.

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0g,2500
CO ²	0g,4685
H ² O.....	0g,1520

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ³¹ H ²⁴ O ²¹ .
C pour 100.....	51g,10	51g,12
H pour 100.....	6g,75	6g,76

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	4g,3250
Poids de dissolvant.....	15g,2455
Teneur pour 100.....	9g,55
Abaissement.....	0°,48
Coefficient d'abaissement.....	0,050

d'où

$$\text{Poids moléculaire} \dots\dots\dots M = \frac{39}{0,050} = 780$$

Théorie pour l'octa-acétine d'un alcool hexaglycérique. 798.

La concordance est donc suffisante; je pense qu'on peut rapporter ce corps au type A de condensation, sa formule serait :



L'octa-acétine de cet alcool hexaglycérique se présente sous l'aspect d'un liquide ambré, huileux, extrêmement visqueux et de saveur très amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'eau.

Elle bout à 298°-300° sous 1^{mm} de mercure.

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de 1,203. En effet :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 17°, 5. 0g,4410

Poids du même volume d'eau à 17°, 5..... 0g,3665

d'où

$$D_{17^{\circ},5} = \frac{0,4410}{0,3665} = 1,203.$$

Fraction distillant au voisinage de 320° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe au voisinage de 320° sous 1^{mm}. C'est la nona-acétine d'un alcool heptaglycérique. En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance 0g,3155

KOH N/2 correspondante..... 6^{cm}s,2

Acide acétique pour 100..... 59g,2

Théorie pour la nona-acétine d'un alcool heptaglycérique : 59g,0 pour 100.

Analyse élémentaire.

Poids de substance..... 0g,3525

CO² 0g,6610

H² O..... 0g,2150

d'où en centièmes :

		Théorie pour $C^{39}H^{62}O^{24}$.
C pour 100.....	51 ^g ,15	51 ^g ,20
H pour 100.....	6 ^g ,77	6 ^g ,78

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	4 ^g ,2185
Poids de dissolvant.....	45 ^g ,2500
Teneur pour 100.....	9 ^g ,32
Abaissement.....	0 ^o ,41
Coefficient d'abaissement.....	0,043

d'où

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{39}{0,043} = 900$$

Théorie pour la nona-acétine d'un alcool heptaglycérique. 914.

La concordance est donc suffisante; je pense qu'on peut rapporter aussi ce corps au type A de condensation, sa formule serait



La nona-acétine de cet alcool heptaglycérique se présente sous l'aspect d'une colle très épaisse, coulant avec difficulté à froid, de couleur jaune clair et de saveur très amère. Elle se fluidifie sous l'influence de la chaleur ce qui permet de la transvaser facilement dans d'autres récipients.

Elle est très soluble dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'eau.

Représentation graphique.

Avec les données précédentes, nous pouvons calculer les poids de glycérine et d'alcools polyglycériques correspondant aux acétines obtenues et résumer les résultats dans le tableau suivant :

Catalyse à 265°.

Glycérine initiale.....	100 ^g
Acétate de sodium.....	2 ^g

	PREMIÈRE EXPÉRIENCE.	DEUXIÈME EXPÉRIENCE.	TROISIÈME EXPÉRIENCE.	QUATRIÈME EXPÉRIENCE.	CINQUIÈME EXPÉRIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience.....	12,7 ^g	13,6 ^g	15,4 ^g	17,3 ^g	19,5 ^g
Poids de la glycérine entraînée.....	3,2	3,1	1,9	2,8	3,3
Poids de l'eau de condensation.....	9,5	10,5	13,5	14,5	16,2
Glycérine non condensée correspon- dant à la triacétine.....	29,5 ^g	21,1 ^g	16,8 ^g	10,5 ^g	7,5 ^g
Alcool diglycérique correspondant à la tétra-acétine.....	17,3	22,3	19,3	6,9	6,4
Alcool triglycérique correspondant à la penta-acétine.....	5,0	6,4	12,8	14,4	5,0
Alcool tétraglycérique correspondant à l'hexa-acétine.....	3,3	3,8	7,6	8,3	3,3
Alcool pentaglycérique correspon- dant à l'hepta-acétine.....	»	2,2	4,4	5,1	2,2
Alcool hexaglycérique correspondant à l'octa-acétine.....	»	1,1	3,3	3,5	2,2
Alcool heptaglycérique correspon- dant à la nona-acétine.....	»	»	1,1	2,2	1,1

d'où la représentation graphique suivante :

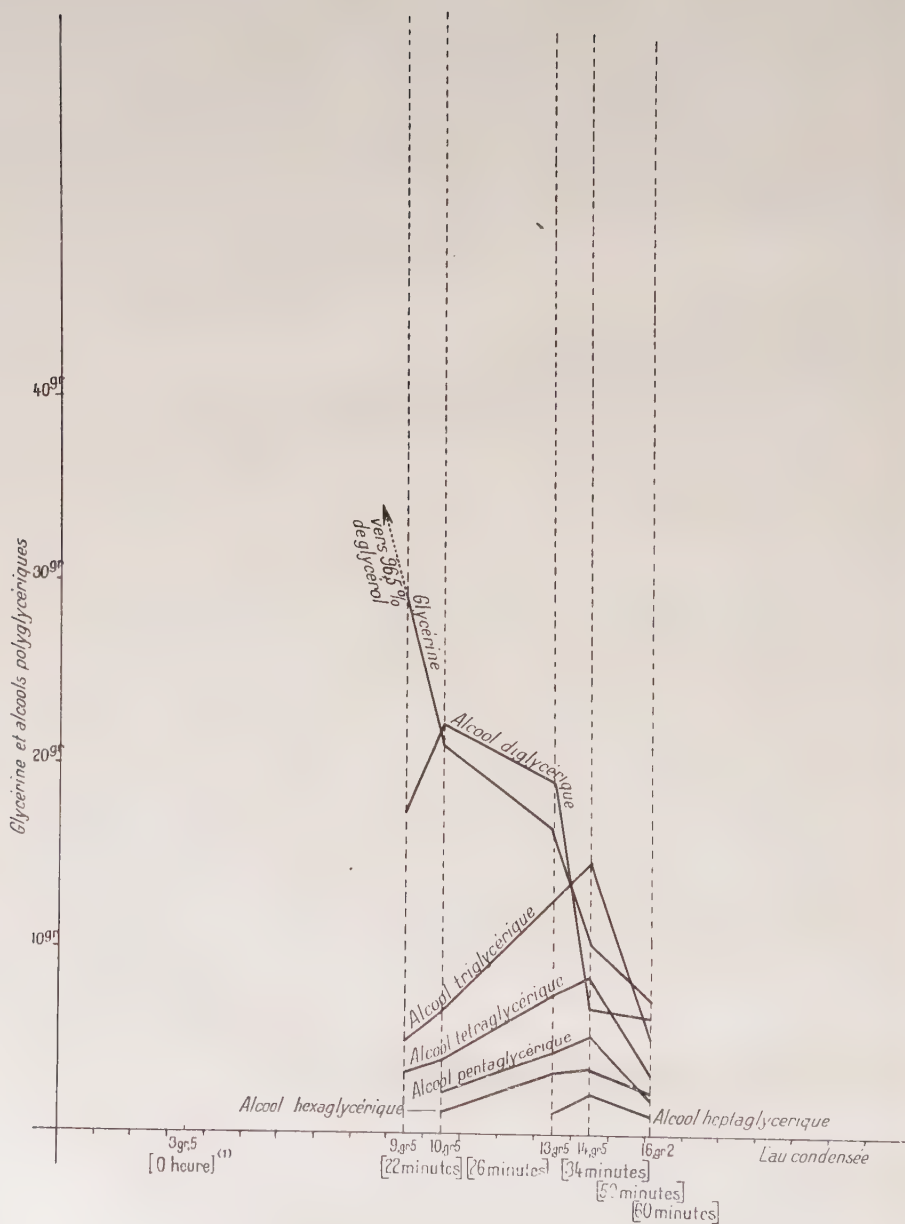


Fig. 6.

3h, 5 [0 heure]. Voir remarque, p. 50.

II. — CATALYSE A 272°.

J'ai représenté dans le tableau suivant les résultats obtenus :

Catalyse à 272°.

Glycérine initiale (96,5 pour 100 de glycérol)..... 100^g
Acétate de sodium..... 2^g

	PREMIÈRE EXPERIENCE.	DEUXIÈME EXPERIENCE.	TROISIÈME EXPERIENCE.	QUATRIÈME EXPERIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience...	16,2 ^g	14,8 ^g	15,5 ^g	16,0 ^g
Poids de la glycérine entraînée.....	6,0	4,2	2,6	2,5
Poids de l'eau de condensation.....	10,2	10,6	12,9	13,5
Poids des acétines distillant à 115°-125° sous 1 ^{mm}	58,0 ^g	55,0 ^g	18,0 ^g	5,0 ^g
Poids des acétines distillant à 165°-175° sous 1 ^{mm}	49,0	47,0	38,5	19,0
Poids des acétines distillant à 175°-185° sous 1 ^{mm}	15,0	16,0	20,0	23,5
Poids des acétines distillant à 195°-205° sous 1 ^{mm}	10,0	11,0	17,0	7,0
Poids des acétines distillant à 205°-215° sous 1 ^{mm}	5,0	6,0	9,0	11,5
Poids des acétines distillant à 225°-235° sous 1 ^{mm}	9,0	10,0	14,0	6,0
Poids des acétines distillant à 235°-245° sous 1 ^{mm}	3,0	5,0	7,0	10,0
Poids des acétines distillant à 255°-265° sous 1 ^{mm}	»	1,0	8,0	10,0
Poids des acétines distillant à 265°-275° sous 1 ^{mm}	»	»	5,0	6,0
Poids des acétines distillant au voisinage de 300° sous 1 ^{mm}	»	»	3,5	7,5
Poids des acétines distillant au voisinage de 320° sous 1 ^{mm}	»	»	»	3,0
Poids du résidu non distillable restant dans le ballon.....	5,5	8,5	12,5	17,5

Analyse des produits de distillation.

Au cours des opérations effectuées à 272° j'ai obtenu les acétines sous deux formes isomériques. Celles possédant le point d'ébullition le plus élevé étaient identiques à celles déjà obtenues (lorsqu'elles correspondaient à un degré de condensation déjà rencontré); j'ai admis qu'elles appartenaient à la série A. Les autres (une seule pour chaque valeur donnée de n) bouillaient plus bas. Elles appartiennent à une autre série, que je suppose être la série B, sans avoir de raison très probante à cet égard, je les désigne sous le nom d'acétines de l'iso, di, tri, ... glycérine.

Fraction 115°-125° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 119° et 120° sous 1^{mm} de mercure. C'est le point d'ébullition de la triacétine de la glycérine.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther. En effet :

Substance	0 ^g ,4550
KOH N/2 correspondante.....	12 ^{cm³} ,5
Acide acétique pour 100.....	82 ^g ,4
Théorie pour la triacétine de la glycérine : 82 ^g ,5 pour 100.	

Fraction 165°-175° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 170° et 172° sous 1^{mm}. Il correspond à une tétra-acétine isomérique avec celle déjà décrite comme étant la tétra-acétine de l'alcool diglycérique linéaire (type A), qui bout à 178°-180° sous une pression de 1^{mm} de mercure comme nous l'avons vu. En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance	0 ^g ,3210
K OH N/2 correspondante.....	7 ^{cm³} ,7
Acide acétique pour 100.....	71 ^g ,9
Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique : 71 ^g ,8 pour 100.	

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0 ^g ,1800
CO ²	0 ^g ,3315
H ² O.....	0 ^g ,1060

d'où en centièmes :

		Théorie pour $C^{14}H^{22}O^9$.
C pour 100.....	50 ^g ,22	50 ^g ,29
H pour 100.....	6 ^g ,54	6 ^g ,58

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	39 ^g ,9680
Poids de dissolvant.....	2 ^g ,0100
Teneur pour 100.....	5 ^g ,03
Abaissement.....	0 ^g ,58
Coefficient d'abaissement.....	0,115

d'où

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{37}{0,115} = 338$$

Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique. 334.

La concordance est donc suffisante; je pense que le produit obtenu correspondrait à la tétra-acétine d'un alcool diglycérique isomérique avec celui appartenant à la série A et que je supposerai appartenir à la série B. Sa formule serait :



La tétra-acétine de cet alcool isodiglycérique se présente sous l'aspect d'un liquide ambré huileux de saveur amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'eau.

Elle bout à 170°-172° sous 1^{mm} de mercure.

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de 1,182. En effet :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 17°, 5.	5 ^g ,8945
Poids du même volume d'eau à 17°, 5.....	4 ^g ,9830

d'où

$$D_{17,5} = \frac{5,8945}{4,9830} = 1,182.$$

Son coefficient de viscosité à 17°, 5 est de 2,3 C. G. S.

Fraction 175°-185° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 178° et 180° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de la tétra-acétine de l'alcool diglycérique (type A).

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther.
En effet :

Substance	0g,2755
K OH N/2 correspondante.....	6cm ³ ,6
Acide acétique pour 100.....	71g,8

Théorie pour la tétra-acétine d'un alcool diglycérique : 71g,8 pour 100.

Fraction 195°-205° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 200° et 202° sous 1^{mm}. Il correspond à une penta-acétine isomérique avec celle déjà décrite comme étant la penta-acétine de l'alcool triglycérique linéaire (type A), qui bout à 208°-210° sous une pression de 1^{mm} de mercure, comme nous l'avons vu.
En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance	0g,3240
K OH N/2 correspondante.....	7cm ³ ,25
Acide acétique pour 100.....	67g,1

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique : 66g,6 pour 100.

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0g,3515
CO ²	0g,6520
H ² O.....	0g,2100

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ¹⁹ H ³⁰ O ¹² .
C pour 100.....	50g,58	50g,66
H pour 100.....	6g,63	6g,66

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	2g,3320
Poids de dissolvant.....	38g,1500
Teneur pour 100.....	6g,11
Abaissement.....	0°,54
Coefficient d'abaissement.....	0,088

d'où

$$\text{Poids moléculaire} \dots\dots\dots M = \frac{39}{0,088} = 443$$

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique. 450.

La concordance est donc suffisante; je pense que le produit obtenu correspondrait à la penta-acétine d'un alcool triglycérique isomérique avec celui appartenant à la série A et que je supposerai appartenir à la série B. Sa formule serait :



La penta-acétine de cet alcool isotriglycérique se présente sous l'aspect huileux, ambré, de saveur très amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'eau.

Elle bout à 200°-202° sous 1^{mm} de mercure.

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de 1,191. En effet :

Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 17°, 5.	5g,9350
Poids du même volume d'eau à 17°, 5.....	4g,9830

d'où

$$D_{17,5} = \frac{5,9350}{4,9830} = 1,191.$$

Son coefficient de viscosité à 17°, 5 est de 11,1 C. G. S.

Fraction 205°-215° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 208° et 210° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de la penta-acétine de l'alcool triglycérique (type A).

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther. En effet :

Substance	0g,3815
KOH N/2 correspondante.....	8cm ³ ,4
Acide acétique pour 100.....	66g,5

Théorie pour la penta-acétine d'un alcool triglycérique : 66,6 pour 100.

Fraction 225°-235° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 230° et 232° sous 1^{mm}. Il correspond à une hexa-acétine isomérique avec celle déjà décrite comme étant l'hexa-acétine de l'alcool tétraglycérique linéaire (type A), qui bout à 238°-240° sous une pression de 1^{mm} de mercure, comme nous l'avons vu.

En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance	0 ^g ,2455
KOH N/2 correspondante.....	5 ^{cm} ³ ,25
Acide acétique pour 100.....	64 ^g ,1

Théorie pour l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique : 63^g,6 pour 100.

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0 ^g ,2950
CO ²	0 ^g ,5500
H ² O.....	0 ^g ,1780

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ²⁴ H ³⁸ O ¹⁵ .
C pour 100.....	50 ^g ,85	50 ^g ,88
H pour 100.....	6 ^g ,70	6 ^g ,71

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	3 ^g ,0960
Poids de dissolvant.....	39 ^g ,5035
Teneur pour 100.....	7 ^g ,84
Abaissement.....	0 ^o ,55
Coefficient d'abaissement.....	0,070

d'où

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{39}{0,070} = 557$$

Théorie pour l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique. 566.

La concordance est donc suffisante; je pense que le produit obtenu correspondrait à l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique isomérique avec celui appartenant à la série A et que je supposerai appartenir à la série B.

Sa formule serait



L'hexa-acétine de cet alcool isotétraglycérique se présente sous l'aspect d'un liquide ambré, huileux de saveur très amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'eau.

Elle bout à 230^o-232^o sous 1^{mm} de mercure.

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de 1,195. En effet :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 17°, 5. 4g,3750

Poids du même volume d'eau à 17°, 5..... 3g,6580

d'où

$$D_{17,5} = \frac{4,3750}{3,6580} = 1,195.$$

Fraction 235°-245° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 238° et 240° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de l'hexa-acétine de l'alcool tétraglycérique (type A).

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther. En effet :

Substance 0g,4255

KOH N/2 correspondante..... 8cm³,95

Acide acétique pour 100 63g,1

Théorie pour l'hexa-acétine d'un alcool tétraglycérique : 63g,6 pour 100.

Fraction 255°-265°. — Le produit rectifié passe entre 260° et 262° sous 1^{mm}. Il correspond à une hepta-acétine isomérique avec celle déjà décrite comme étant l'hepta-acétine de l'alcool pentaglycérique linéaire (type A) qui bout à 268°-270° sous une pression de 1^{mm} de mercure, comme nous l'avons vu. En effet :

Teneur en acide acétique.

Substance 0g,3980

K OH N/2 correspondante..... 8cm³,15

Acide acétique pour 100..... 61g,4

Théorie pour l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique : 61g,5 pour 100.

Analyse élémentaire.

Poids de substance 0g,4580

CO² 0g,8565

H²O 0g,2765

d'où en centièmes :

Théorie pour
C²³ H¹⁶ O¹³.

C pour 100..... 51g,00 51g,02

H pour 100..... 6g,70 6g,73

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.

Poids de substance.....	2 ^g ,7400
Poids de dissolvant.....	38 ^g ,0630
Teneur pour 100.....	7 ^g ,20
Abaissement.....	0° ⁴²
Coefficient d'abaissement.....	0,058

d'où

$$\text{Poids moléculaire..... } M = \frac{39}{0,058} = 672$$

Théorie pour l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique. 682.

La concordance est donc suffisante; je pense que le produit obtenu correspondrait à l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique isomérique avec celui appartenant à la série A et que je supposerai appartenir à la série B.

Sa formule serait



L'hepta-acétine de cet alcool isopentaglycérique se présente sous l'aspect d'un liquide ambré, huileux, de saveur très amère.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'alcool, le benzène et insoluble dans l'eau.

Elle bout à 260°-262° sous 1^{mm} de mercure.

Sa densité par rapport à l'eau à 17°, 5 est de 1,198. En effet :

Poids du liquide remplissant le picnomètre à 17°, 5.	4 ^g ,3850
Poids du même volume d'eau à 17°, 5.....	3 ^g ,6580

d'où

$$D_{17,5} = \frac{4,3850}{3,6580} = 1,198.$$

Fraction 265°-275° sous 1^{mm}. — Le produit rectifié passe entre 268° et 270° sous 1^{mm}. C'est le point d'ébullition de l'hepta-acétine de l'alcool pentaglycérique : type A.

Le dosage de l'acide acétique permet de conclure à cet éther. En effet :

Substance.....	0 ^g ,4825
KOH N/2 correspondante.....	9 ^{cm} ³ ,95
Acide acétique pour 100.....	61 ^g ,8

Théorie pour l'hepta-acétine d'un alcool pentaglycérique : 61^g,5 pour 100.

Fractions distillant au voisinage de 300° et au voisinage de 320°

sous 1^{mm}. — Les produits rectifiés bouillent au voisinage de 300°. et au voisinage de 320° sous 1^{mm} sans présenter de point fixe

La fraction 300° doit représenter vraisemblablement un mélange d'octa-acétines d'alcools hexaglycériques (type A et type B) non séparables par distillation et la fraction 320°, un mélange de nona-acétines d'alcools heptaglycériques (type A et type B).

Représentation graphique.

Avec les données précédentes, nous pouvons calculer les poids de glycérine et d'alcools polyglycériques correspondant aux acétines obtenues et résumer les résultats dans le tableau suivant :

Catalyse à 272°.

Glycérine initiale..... 100^g
Acétate de sodium 2

	PREMIÈRE EXPÉRIENCE.	DEUXIÈME EXPÉRIENCE.	TROISIÈME EXPÉRIENCE.	QUATRIÈME EXPÉRIENCE.
Poids du liquide recueilli dans l'éprouvette refroidie quand on arrête l'expérience...	16,2 ^g	14,8 ^g	15,5 ^g	16,0 ^g
Poids de la glycérine entraînée.....	6,0	4,2	2,6	2,5
Poids de l'eau de condensation.....	10,2	10,6	12,9	13,5
Glycérine non condensée.....	24,4 ^g	23,2 ^g	7,5 ^g	2,1 ^g
Alcool isodiglycérique (type B).....	24,3	23,3	19,1	9,4
Alcool diglycérique (type A).....	7,4	7,9	9,9	11,6
Alcool isotriglycérique (type B).....	5,3	5,8	9,0	3,5
Alcool triglycérique (type A).....	2,6	3,2	4,8	6,0
Alcool isotétraglycérique (type B).....	4,9	5,5	7,7	3,3
Alcool tétraglycérique (type A).....	1,6	2,7	3,8	5,5
Alcool isopentaglycérique (type B).....	»	0,5	4,5	5,6
Alcool pentaglycérique (type A).....	»	»	2,8	3,4

d'où la représentation graphique suivante :

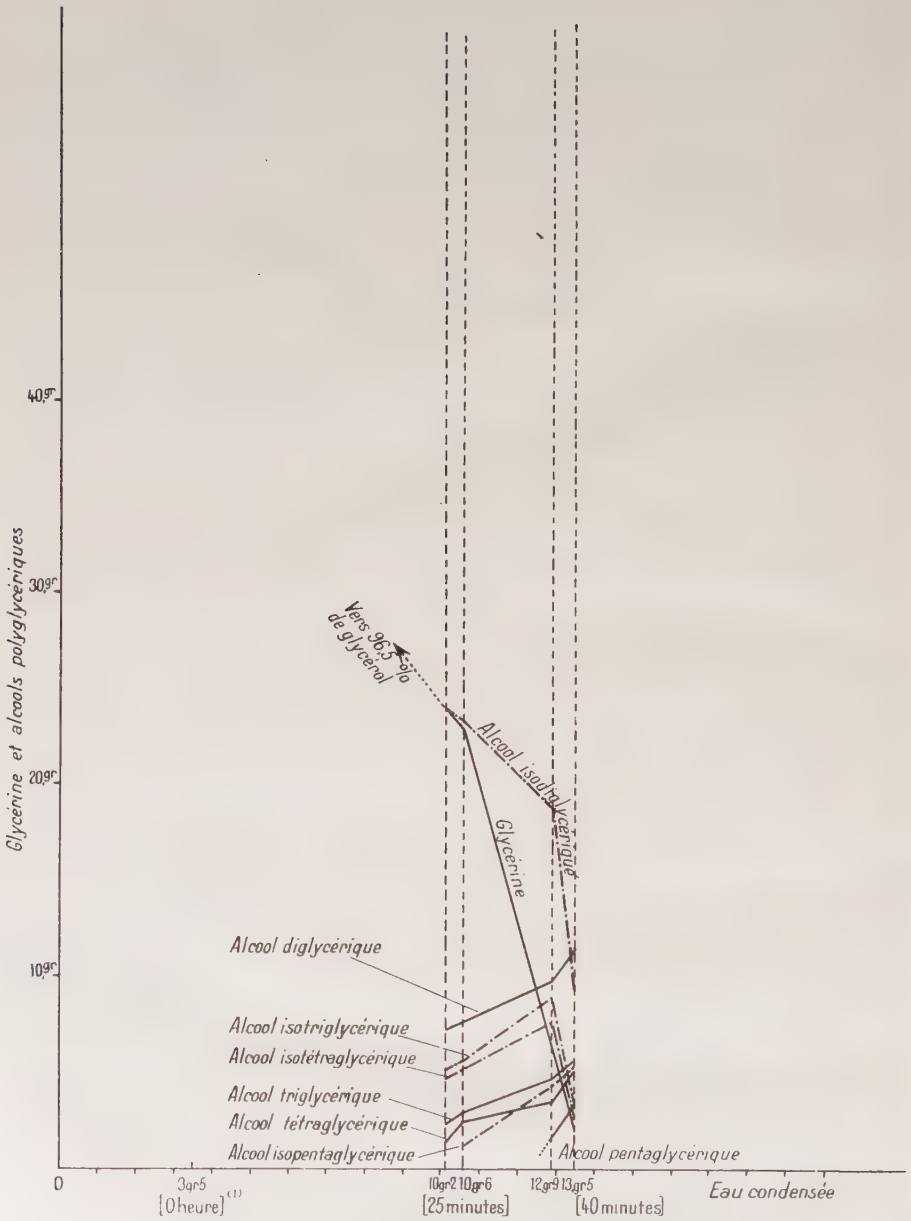


Fig. 7.

3s,5 [0 heure]. Voir remarque, page 50.

CHAPITRE IV.

CONCLUSIONS.

En jetant un regard d'ensemble sur les résultats obtenus, on s'aperçoit d'abord que, quelle que soit la température à laquelle on effectue la condensation, le poids d'alcools polyglycériques supérieurs correspondant au résidu d'acétines non distillables croît très rapidement au fur et à mesure que la condensation augmente. Autrement dit, des alcools polyglycériques de haute condensation prennent naissance dès le début de la réaction, en très petite quantité il est vrai, mais leur teneur dans le mélange progresse très vite; j'ai représenté, sur les graphiques, le mélange de ces alcools polyglycériques du non distillable en pointillé.

Il en résulte que si l'on se place au point de vue rendement par rapport à la glycérine initiale en alcools di, tri, ... glycériques dont les acétines sont faciles à séparer du mélange par distillation, on est pris entre deux alternatives. Si la glycérine est peu condensée, le résidu non distillable sera faible, mais le rendement en alcools polyglycériques ne sera pas très élevé; si au contraire la glycérine est très condensée, le rendement ne sera pas amélioré en raison du poids élevé du résidu d'acétines non distillables. Pour obtenir le meilleur rendement, par rapport à la glycérine initiale en tel ou tel alcool que l'on voudra préparer, il suffira de se placer dans les conditions expérimentales optimales déduites des graphiques précédents.

D'autre part, pour un degré de condensation sensiblement identique et convenablement choisi (13,5 d'eau condensée), obtenu à des températures croissantes, les quantités d'alcools di, tri, ... glycériques qui prennent naissance vont aussi en croissant. C'est ainsi, qu'à ce degré de condensation, à 205° et à 225°, on n'obtient guère que les alcools di et triglycériques;

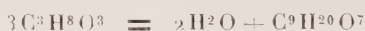
à 245°, avec les alcools di et triglycériques dont les quantités ont augmenté dans le mélange, prennent naissance en quantité appréciable les alcools tétra et pentaglycériques. Enfin à 265°, aux alcools di, tri, tétra et pentaglycériques dont les quantités sont allées en croissant, viennent s'adjoindre en quantité appréciable les alcools hexa et heptaglycériques.

Si nous examinons maintenant le graphique obtenu à la température de 245°, nous constatons qu'au début de la condensation il se forme d'abord les premiers termes de la série; de l'alcool diglycérique et de l'alcool triglycérique prennent naissance en forte proportion dans le mélange par rapport aux alcools polyglycériques du non dosé.

Dès le début de la catalyse, un poids p de glycérine se condense pour donner de l'alcool diglycérique suivant la réaction :



un poids p_2 de glycérine se condense pour donner de l'alcool triglycérique suivant la réaction :



et ainsi de suite, un poids p_n de glycérine se condense pour donner un alcool polyglycérique indéterminé, dernier terme de la série de ces produits qui prennent naissance simultanément, suivant la réaction générale :



Donc, à une exception près pour l'alcool diglycérique cyclique, qui prend d'ailleurs naissance à la limite inférieure de condensation, il y a toujours dans la réaction élimination de $(x-1)$ molécules d'eau entre x molécules de glycérine.

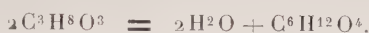
Au fur et à mesure que la condensation progresse, les poids $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ augmentent, ou, ce qui revient au même, les poids d'alcools di, tri, ... glycériques vont en croissant dans le mélange et passent chacun par un maximum, à des degrés de condensation différents pour décroître ensuite constamment. De ce décalage il résulte en examinant le graphique que, lorsque les quantités d'alcools di et triglycériques vont en diminuant dans le mélange,

les proportions d'alcool tétra et pentaglycériques vont en croissant.

Il est donc probable qu'à partir de l'instant où les quantités d'alcools di et triglycériques commencent à diminuer, ces alcools se condensent entre eux et avec la glycérine libre pour donner des alcools tétra et pentaglycériques, sans préjudice de la condensation des alcools di et triglycériques avec 2, 3, ..., n molécules de glycérine correspondant à l'élimination de 2, 3, ..., n molécules d'eau pour donner des alcools polyglycériques supérieurs.

On voit ainsi combien ces réactions de condensation peuvent devenir nombreuses à partir de l'instant où les premiers termes de la série diminuent dans le mélange pour se condenser entre eux et avec la glycérine libre.

Enfin, au voisinage de la limite inférieure de condensation, prend naissance un alcool diglycérique cyclique, résultant de l'élimination de 2 molécules d'eau entre 2 molécules de glycérine suivant l'équation :



Mais ce n'est là qu'une exception à la règle générale, encore faut-il ajouter en dehors des conditions spéciales dans lesquelles il prend naissance, qu'il se forme toujours en très petite quantité et qu'il doit être considéré comme un produit accessoire de la condensation.

Comment se forme-t-il dans le mélange ? Ce diglycide peut résulter, soit de l'élimination de 2 molécules d'eau entre 2 molécules de glycérine, soit de 1 molécule d'eau à l'intérieur de la molécule d'alcool diglycérique préexistant dans le liquide. Les graphiques ne permettent pas de se prononcer sur ce point, nous aurons l'occasion de reprendre ce sujet en étudiant cet alcool diglycérique cyclique.

A quel terme de la série des alcools polyglycériques s'arrête la condensation ?

Nous avons vu au Chapitre III de la première partie de ce travail, que la condensation limite à 245° de 500g de glycérine, nous avait permis de séparer trois catégories d'acétines :

1° Acétines distillant entre 140° et 200° sous 15^{mm};

- 2° Acétines non distillables sous 15^{mm} solubles dans l'éther;
3° Acétines insolubles dans l'éther et solubles dans le benzène.

Nous avons vu en outre que les acétines solubles dans l'éther constituaient un mélange de poids moléculaire voisin de 573. Il est donc probable que le produit d'épuisement par le benzène, de poids moléculaire voisin de 1300, est aussi un mélange d'acétines plus condensées que les précédentes.

Quoi qu'il en soit, si elles représentaient un produit pur, étant donné que le poids moléculaire de la dodéca-acétine de l'alcool décaglycérique est de 1262; on peut en conclure que la condensation de la glycérine poussée au voisinage de sa limite inférieure peut dépasser l'alcool décaglycérique. Or ce produit résulterait de l'élimination de 9 molécules d'eau entre 10 molécules de glycérine, groupant ainsi 30 atomes de carbone dans sa molécule.

En examinant les résultats obtenus à 265° et à 272°, nous avons appris qu'à partir de 270°, au voisinage du point d'ébullition de la glycérine, la réaction se compliquait encore par l'apparition d'isomères. Il se forme en effet simultanément des produits du type A résultant de l'élimination d'eau entre les fonctions alcooliques primaires et des produits du type B dans lesquels les fonctions alcooliques secondaires ont entré en action avec les fonctions alcooliques primaires.

Entre 280° et 290°, la réaction devient tumultueuse et la condensation se complique d'un dégagement abondant de produits de décomposition sentant fortement l'acroléine.

Interprétation de l'action de l'acétate de sodium dans la catalyse.

J'ai fait mes expériences avec de l'acétate de sodium fondu et desséché, mais la condensation s'opère d'une façon absolument identique avec de l'acétate de sodium cristallisé, dont la formule est $\text{C}_2\text{H}_3\text{CO O Na}$, 3 H_2O . D'ailleurs, si l'on met en contact l'acétate de sodium anhydre précédent avec la glycérine initiale, comme il ne s'y dissout pas à froid, il donne au bout d'un certain temps naissance à des cristaux à l'intérieur de la masse.

Or l'acétate de sodium cristallisé fond à 58° dans son eau de cristallisation; si l'on continue à le chauffer, il devient anhydre à $+120^{\circ}$ et subit la fusion ignée à $+300^{\circ}$.

Il est donc probable, puisque la catalyse s'effectue entre 150° et 290° , que l'acétate de sodium en s'hydratant et en se déshydratant sous l'action de la chaleur sert de transport à l'eau de condensation de la glycérine pour donner transitoirement naissance dans le mélange à l'acétate de sodium cristallisé de formule $\text{CH}^3 \text{CO O Na}$, $3 \text{ H}^2 \text{O}$.

A l'appui de cette manière de voir, j'ai essayé dans des conditions expérimentales identiques d'autres sels, tels que le chlorure de sodium qui est un sel anhydre et le chlorure de magnésium qui ne se déshydrate qu'à une température très élevée. Je n'ai pas obtenu, en particulier à 250° , de condensation appréciable de la glycérine.

TROISIÈME PARTIE.

LES ALCOOLS POLYGLYCÉRIQUES.
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES, PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION GÉNÉRALE DES ALCOOLS POLYGLYCÉRIQUES.

Nous avons vu qu'il était impossible d'opérer la distillation fractionnée sous pression réduite du produit brut de condensation de la glycérine et que nous avons dû passer par les acétines, celles-ci formant un mélange distillable en assez grande partie.

Le mélange d'alcools polyglycériques, associé à l'acétate de sodium qui a servi à préparer ces éthers, ne distille pas dans le vide, mais on peut se demander si les premiers termes de la série, en particulier l'alcool diglycérique, pris isolément, ne possèdent pas cette propriété. *A priori*, même avec des produits purs, nous devons nous attendre à une décomposition partielle, puisque la glycérine, elle-même, ne distille bien dans le vide qu'en l'entraînant par la vapeur d'eau.

Les alcools polyglycériques devront donc être préparés en partant des acétines correspondantes, soigneusement rectifiées, que l'on saponifiera avec des produits purs et il faudra ensuite les séparer du mélange des produits de la réaction, sans avoir recours à la distillation.

Saponification des acétines.

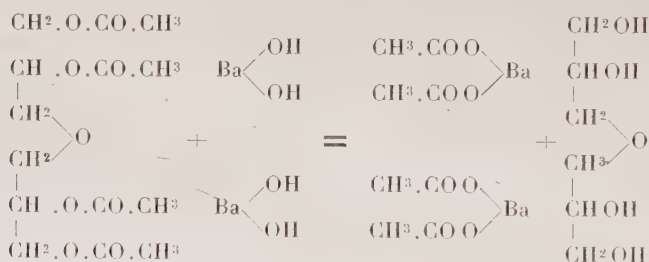
De tous les agents de saponification que j'ai étudiés, c'est l'hydrate de baryte qui m'a donné les meilleurs résultats; si l'opération est bien conduite, on obtient le rendement à peu près total dans la transformation de l'éther acétique en alcool correspondant.

L'hydrate de baryte est en outre un produit facile à obtenir très pur : il est en effet très soluble dans l'eau bouillante et cristallise par refroidissement en longues aiguilles.

Pour pratiquer l'opération, on pèse l'acétine considérée dans

un ballon en pyrex et l'on y ajoute la baryte hydratée correspondant à un excès d'environ 10 pour 100 de la quantité théorique. On chauffe le ballon au bain-marie à 100° en agitant de temps en temps jusqu'à ce que la saponification soit terminée. Il est nécessaire, surtout avec les produits très condensés, pour fluidifier la masse et faciliter la réaction, d'ajouter une certaine quantité d'eau distillée, débarrassée de son gaz carbonique par une légère ébullition.

Avec la tétra-acétine de l'alcool diglycérique normal (type A) la réaction est la suivante :



La durée de la saponification est variable, elle dépend de la nature et de la quantité de produit à transformer. Elle est en général de quelques heures (3 à 5 heures environ), on peut la suivre d'une façon très simple en examinant le contenu du ballon. Au début de l'opération les acétines, qui, sauf la triacétine de la glycérine et l'acétine cristallisée, sont insolubles dans l'eau, se déposent au fond du ballon après chaque agitation et sont surmontées d'une couche aqueuse très nette. A la fin de l'opération, les deux couches ont fusionné; le liquide doit être encore alcalin au tournesol et une prise d'essai doit se dissoudre entièrement dans l'eau froide. Après avoir retiré le ballon du bain-marie, il est prudent de le laisser reposer encore 12 heures, avant de procéder à la séparation de l'alcool polyglycérique.

Séparation des alcools polyglycériques des produits de saponification.

Le liquide provenant de la saponification barytique contient, en solution aqueuse, l'alcool polyglycérique à préparer, de l'acé-

tate de baryum et de la baryte en excès. On y fait passer un courant de gaz carbonique pour précipiter la baryte libre et l'on filtre, on lave le précipité à plusieurs reprises à l'eau bouillante et l'on réunit le filtratum avec les eaux de lavage.

La solution obtenue est évaporée au bain-marie à 100° dans un cristalliseur; pendant l'évaporation il se dépose des cristaux d'acétate de baryum, l'opération terminée, il reste dans le récipient une masse cristalline associée à une solution aqueuse d'alcool polyglycérique. On la dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique.

La masse cristalline desséchée est épuisée par l'alcool bouillant; en réunissant les alcools de lavages, on obtient une solution claire de polyglycérine et d'acétate de baryum. Si, en effet, la masse contient une assez forte proportion d'eau, les alcools de lavage renferment de l'acétate de baryum colloïdal dont il est très difficile de se débarrasser.

Le liquide alcoolique dont le titre varie de 90° à 95° contient avec l'alcool polyglycérique de l'acétate de baryum dans la proportion de 1 à 2 pour 100. Pour s'en débarrasser, on chauffe le liquide au bain-marie à 100° et l'on ajoute goutte à goutte, en agitant avec une baguette de verre, une solution d'acide sulfurique à 50 pour 100, titrée, jusqu'à ce que la dernière goutte ne produise plus de précipité. A cet instant tout l'acétate de baryum est décomposé en sulfate de baryum insoluble et en acide acétique libre dans le milieu. On laisse refroidir, on filtre, en lavant plusieurs fois le précipité avec de l'alcool bouillant et l'on réunit le filtratum et les alcools de lavage.

La solution obtenue est évaporée au bain-marie à 100° ; il se dégage de l'alcool, de l'éther acétique et de l'acide acétique, on distille ensuite dans le vide ce qui veut passer quand on chauffe au bain-marie à 100° .

La distillation terminée, le contenu du ballon qui représente l'alcool polyglycérique associé à des traces d'acide sulfurique et d'acide acétique est repris par l'alcool et agité avec de la litharge pour neutraliser la solution. On filtre, l'acide sulfurique est insolubilisé à l'état de sulfate de plomb, on lave le précipité à l'alcool.

On fait passer ensuite dans la solution alcoolique un courant

d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb dissous par l'acide acétique à l'état de sulfure. On filtre, on lave le précipité à l'alcool et l'on évapore au bain-marie la solution obtenue.

Dans cette opération, le précipité de sulfure de plomb clarifie la liqueur, mais si elle est encore colorée il suffit de l'agiter avec du noir animal et filtrer pour obtenir un liquide presque incolore.

L'évaporation terminée, on dessèche l'alcool polyglycérique ainsi obtenu dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Si les opérations précédentes ont été bien conduites, les alcools polyglycériques ainsi préparés se présentent sous l'aspect de liquides légèrement ambrés, extrêmement visqueux, très hygroscopiques, ne contenant comme impuretés que des traces infinitésimales d'acide acétique libre.



CHAPITRE II.

LES ALCOOLS DIGLYCÉRIQUES.

I. — ALCOOL DIGLYCÉRIQUE CRISTALLISÉ.

L'alcool diglycérique cristallisé se prépare en partant de l'acétine cristallisée correspondante et résulte de l'élimination de 2 molécules d'eau entre 2 molécules de glycérine suivant la réaction :



La saponification de la diacétine de ce diglycide cyclique, s'effectue très facilement par la méthode générale de préparation des alcools polyglycériques en utilisant l'hydrate de baryte. On conduit l'opération comme il a été dit précédemment.

Si les opérations ont été bien conduites, en particulier si les précipités ont été soigneusement lavés, on obtient à peu près le rendement théorique correspondant au poids de l'acétine saponifiée ⁽¹⁾.

MM. Battegay, Buser et Schlager ⁽²⁾ ont indiqué un procédé de préparation de ce diglycide cristallisé en saponifiant l'acétine correspondant au réfrigérant ascendant par l'acide chlorhydrique.

Ils préparent l'acétine de cet alcool diglycérique, en chauffant dans certaines conditions de la glycérine anhydre avec de l'acide

⁽¹⁾ RANGIER, *Comptes rendus Acad. Sci.*, 6 août 1928, p. 245.

⁽²⁾ BATTEGAY, BUSER et SCHLAGER, *Bull. de la Société chimique de France*, 4^e série, t. 45-46, n° 6, p. 494.

acétique et de l'acide sulfurique. En fractionnant dans le vide les éthers acétiques obtenus, sous l'influence du repos, dans la fraction 160°-190° sous 16^{mm} cristallise une diacétine qui représente vraisemblablement celle que j'ai préparée par une autre méthode.

Le produit obtenu se présente sous l'aspect d'un corps cristallisé en fines aiguilles fondant à 92° ⁽¹⁾, soluble dans l'eau et dans l'alcool, de saveur sucrée.

C'est un diglycide cyclique résultant de l'élimination de 2 molécules d'eau entre 2 molécules de glycérine. En effet :

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0g,3850
CO ²	0g,6850
H ² O.....	0g,2805

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ⁶ H ¹² O ³ .
C pour 100.....	48g,52	48g,64
H pour 100.....	8g,09	8g,10

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau.

Poids de substance.....	1g,2550
Poids de dissolvant.....	50g,20
Teneur pour 100.....	2g,50
Abaissement.....	0° 31
Coefficient d'abaissement.....	1,24

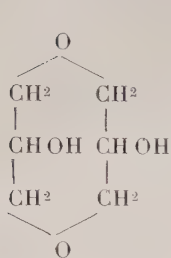
d'où

Poids moléculaire.....	$M = \frac{18,5}{1,24} = 149$
Théorie pour C ⁶ H ¹² O ³	148

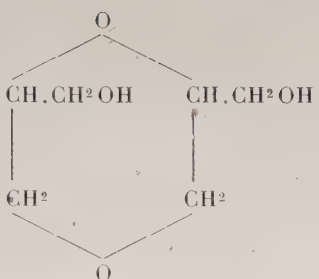
La théorie prévoit quatre corps hétérocycliques de formule

(1) Voir FAUCONNIER et SANSON : WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, 2^e Suppl., t. 4, p. 831.

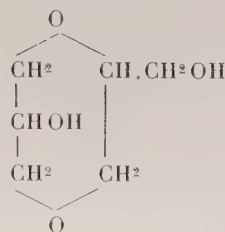
brute $C^6 H^{12} O^4$:



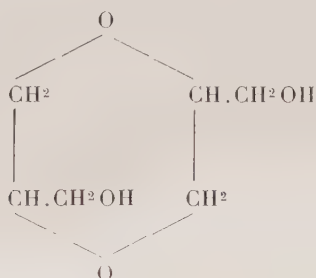
I.



II.



III.



IV.

La formule I doit être la plus vraisemblable, car elle correspond à l'élimination de 2 molécules d'eau entre les fonctions alcooliques primaires.

Le corps cristallisé serait l'éther diglycérique bis-éther-oxyde 1.1'.3.3'.

À ce sujet, il est intéressant de rapprocher les faits suivants :

1° Le diglycide ne prend plus naissance dans la polymérisation de la glycérine au-dessus de 250°, même en poussant à fond la condensation. Or à 270°, nous avons vu que les fonctions alcooliques secondaires pouvaient se combiner avec les fonctions alcooliques primaires pour donner naissance à des isomères (type B) des alcools polyglycériques normaux (type A);

2° Battegay, Buser et Schlager (1) recommandent, pour préparer l'acétine de ce diglycide, de ne pas dépasser, dans la réaction

(1) BATTEGAY, BUSER et SCHLAGER, *loc. cit.*

simultanée de l'acide acétique et de l'acide sulfurique sur la glycérine, la température de 135°.

Les dérivés de cet alcool diglycérique cristallisé ont donné lieu à de nombreux travaux que j'ai déjà signalés. En particulier, l'éther iodé, qui a été préparé par Stœhr ⁽¹⁾ se décompose facilement sous l'action de la chaleur et rend impossible la réaction de V. Meyer pour différencier les alcools primaires des alcools secondaires, qui aurait pu nous éclairer sur la structure chimique de ce composé.

II. — ALCOOL ISODIGLYCÉRIQUE.

L'alcool isodiglycérique (type B) se prépare en saponifiant par l'hydrate de baryte la tétra-acétine de l'alcool isodiglycérique précédemment décrite.

Il se présente sous l'aspect d'un liquide extrêmement visqueux, très hygroscopique, de saveur sucrée.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et insoluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

Il se décompose facilement sous l'action de la chaleur pour donner naissance à des produits sentant fortement l'acroléine. Il n'est pas distillable dans le vide et se décompose très rapidement avec dégagement de vapeur d'eau; il reste dans le ballon distillatoire un résidu solide, très hygroscopique, de saveur sucrée.

J'ai obtenu par l'analyse les résultats suivants :

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0g,3450
CO ²	0g,5480
H ² O.....	0g,2610

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ⁴ H ¹⁰ O ⁵ .
C pour 100.....	43g,32	43g,37
H pour 100.....	8g,40	8g,43

(1) Stœhr, *loc. cit.*

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau.

Poids de substance.....	1g,5068
Poids de dissolvant.....	39g,9340
Teneur pour 100.....	3g,77
Abaissement.....	0°,43
Coefficient d'abaissement.....	0,114

d'où

Poids moléculaire.....	$M = \frac{18,5}{0,114} = 162$
Théorie pour l'alcool isodiglycérique.....	166

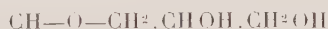
Réfraction moléculaire.

Densité à 18°,5.....	$D_{18,5} = 1,276$
Indice de réfraction à 18°,5.....	$n_{18,5} = 1,488$

d'où

R_m trouvée.....	37,47	R_m calculée.....	37,48
--------------------	-------	---------------------	-------

La formule, que je propose pour ce corps serait celle du type B



Cet alcool isodiglycérique serait un éther diglycérique mono-éther-oxyde 2.1'.

III. — ALCOOL DIGLYCÉRIQUE.

L'alcool diglycérique (type A) se prépare en saponifiant par l'hydrate de baryte la tétra-acétine de l'alcool diglycérique précédemment décrite. D'après les résultats que j'ai obtenus, il semble s'identifier avec celui de Nivière (1).

Il se présente sous l'aspect d'un liquide extrêmement visqueux, coulant avec difficulté à froid, très hygroscopique et de saveur sucrée.

(1) NIVIÈRE, *loc. cit.*

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et insoluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

Il se décompose facilement sous l'action de la chaleur pour donner naissance à des produits sentant fortement l'acroléine.

Il n'est pas distillable dans le vide et se décompose très rapidement avec dégagement de vapeur d'eau, il reste dans le ballon distillatoire un résidu solide, très hygroscopique, de saveur sucrée.

J'ai obtenu par l'analyse les résultats suivants :

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0g,4525
CO ²	0g,7190
H ² O.....	0g,3430

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁴ O ⁵ .
C pour 100.....	43g,33	43g,37
H pour 100.....	8g,42	8g,43

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau.

Poids de substance.....	1g,7500
Poids de dissolvant.....	45g,2865
Teneur pour 100.....	3g,86
Abaissement.....	0°,44
Coefficient d'abaissement.....	0,113

d'où en centièmes :

Poids moléculaire.....	M = $\frac{18,5}{0,113}$ = 163
Théorie pour l'alcool diglycérique.....	166

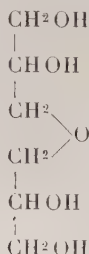
Réfraction moléculaire.

Densité à 18°,5.....	D _{18,5} = 1,278
Indice de réfraction.....	n _{18,5} = 1,489

d'où

R _m trouvée.....	37,47	R _m calculée.....	37,48
-----------------------------	-------	------------------------------	-------

Sa formule serait celle du type A, adoptée par Nivière :



propane-diol-1.2-oxy-3-propanediol-2.3 ou encore, éther diglycérique mono-éther-oxyde 3.1'.

En effet, dans la réaction de Nivière (action du glycide sur la glycérine), étant donné qu'en chauffant le glycide avec de l'alcool, on obtient un éther



il faut admettre que le glycide est devenu



D'autre part, il semble bien probable que la glycérine a agi par une fonction primaire.

Si la formule est bien du type A, on peut considérer comme probable que l'éther diformique de l'alcool diglycérique, chauffé à la pression ordinaire, doit conduire à l'éther allylique, de la même façon que la monoformine de la glycérine conduit à l'alcool allylique. J'ai voulu voir ce qu'il en était, mais n'ai pu y réussir :

Dans le but de préparer les éthers formiques de l'alcool diglycérique, j'ai fait les expériences suivantes :

1° En chauffant à 100° de l'acide oxalique anhydre avec de l'alcool diglycérique.

Dans ces conditions, l'alcool diglycérique possède bien la propriété générale des polyalcools, c'est-à-dire de régulariser la décomposition de l'acide oxalique en acide formique, avec formation de formines, mais l'épuisement éthéré, indiqué par

Tollens et Henninger ⁽¹⁾ et Van Romburgh ⁽²⁾ pour préparer les formines de la glycérine ne permet d'extraire que de l'acide formique. Le produit de la réaction est devenu extrêmement visqueux et présente l'aspect d'une gelée très épaisse rappelant les alcools polyglycériques supérieurs.

Si l'on essaie de distiller ce produit sous 1^{mm}, il se décompose presque instantanément à la moindre élévation de température, comme s'il s'agissait d'une polyglycérine fortement condensée. En opérant à la pression ordinaire, la distillation conduit à la même réaction de décomposition, sans qu'on puisse percevoir l'odeur alliée de l'allyline ou de l'éther allylique.

Pour éliminer l'eau de la réaction, j'ai essayé de préparer les formines de l'alcool diglycérique par d'autres méthodes :

2° En faisant digérer pendant 3 heures à 125° de l'alcool diglycérique avec de l'acide formique anhydre et en mettant le produit de la réaction pendant plusieurs jours dans le vide, en présence de déshydratants (P²O⁵, Ca Cl², ...);

3° En chauffant au bain-marie à 100° de l'alcool diglycérique avec du formiate de sodium et de l'acide sulfurique pur en grand excès.

Dans ces deux expériences, l'épuisement par de l'éther absolu, avant ou après neutralisation, ne m'a pas donné de résultat.

Il semble donc que plus encore que les formines de la glycérine, les formines de l'alcool diglycérique sont facilement hydrolysables par une très petite quantité d'eau. Bien plus, l'acide formique serait un agent de condensation des alcools polyglycériques. A l'appui de cette manière de voir, il est curieux de constater que les premières polyglycérines ⁽³⁾ aient été trouvées dans les résidus de la préparation de l'alcool allylique.

⁽¹⁾ TOLLENS et HENNINGER, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 68, p. 268; *Bull. Soc. chim.*, 1869, t. 11, p. 394.

⁽²⁾ VAN ROMBURGH, *Comptes rendus Acad. Sc.*, t. 93, p. 847

⁽³⁾ GEGERFELT, TOLLENS et SILVA, *loc. cit.*

CHAPITRE III.

LES ALCQOLS POLYGLYCÉRIQUES SUPÉRIEURS.

Les alcools polyglycériques supérieurs se préparent par la méthode générale, en saponifiant par l'hydrate de baryte les acétines correspondantes.

I. — ALCOOL ISOTRIGLYCÉRIQUE.

La saponification de la penta-acétine de l'alcool triglycérique (type B) conduit à l'alcool isotriglycérique.

Il se présente sous l'aspect d'une gelée épaisse, très hygroscopique, de saveur sucrée.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et insoluble dans le benzène, l'éther, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

Il se décompose facilement sous l'action de la chaleur et n'est pas distillable dans le vide.

J'ai obtenu par l'analyse les résultats suivants :

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0,3550
CO ²	0,5860
H ² O.....	0,2650

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ¹² H ²² O ¹¹ .
C pour 100.....	45g,20	45g,00
H pour 100.....	8g,29	8g,33

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau.

Poids de substance.....	3 ^g ,2850
Poids de dissolvant.....	45 ^g ,2505
Teneur pour 100.....	7 ^g ,24
Abaissement.....	0°0,58
Coefficient d'abaissement.....	0,080

d'où

Poids moléculaire.....	$M = \frac{18,5}{0,080} = 231$
Théorie pour l'alcool isotriglycérique.....	240

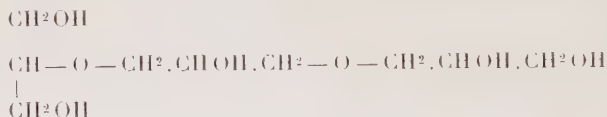
Réfraction moléculaire.

Densité à 18°0,5.....	$D_{18^{\circ},5} = 1,281$
Indice de réfraction à 18°0,5.....	$n_{18^{\circ},5} = 1,493$

d'où

R_m trouvée.....	54,45	R_m calculée.....	54,50
--------------------	-------	---------------------	-------

Sa formule, que je propose, serait celle du type B :



éther triglycérique bis-éther-oxyde 2.1'.3'.1''.

II. — ALCOOL TRIGLYCÉRIQUE.

La saponification de la penta-acétine de l'alcool triglycérique (type A) conduit à l'alcool triglycérique.

Il se présente sous l'aspect d'une gelée épaisse, très hygroscopique, de saveur sucrée.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et insoluble dans le benzène, l'éther, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

Il se décompose facilement sous l'action de la chaleur et n'est pas distillable dans le vide.

J'ai obtenu par l'analyse, les résultats suivants :

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	g	0,4235
CO ₂		0,6990
H ² O.....		0,3165

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ⁹ H ²⁰ O ⁷ .
C pour 100.....	45g,00	45g,00
H pour 100.....	8g,30	8g,33

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau.

Poids de substance.....	3g,0460
Poids de dissolvant.....	15g,2305
Teneur pour 100.....	6g,72
Abaissement.....	0°,52
Coefficient d'abaissement.....	0,077

d'où

Poids moléculaire.....	$M = \frac{18,5}{0,077} = 241$
Théorie pour l'alcool triglycérique.....	240

Réfraction moléculaire.

Densité à 18°,5.....	D _{18°,5} = 1,281
Indice de réfraction à 18°,5.....	n _{18°,5} = 1,493

d'où

R _m trouvée.....	54,45	R _m calculée.....	54,50
-----------------------------	-------	------------------------------	-------

Sa formule, que je propose, serait celle du type A :



éther bis-éther-oxyde 3.1'.3'.1".

III. — ALCOOL ISOTÉTRAGLYCÉRIQUE.

La saponification de l'hexa-acétine de l'alcool tétraglycérique (type B) conduit à l'alcool isotétraglycérique.

Il se présente sous l'aspect d'une gelée très épaisse, très hygroscopique, de saveur sucrée.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et insoluble dans le benzène, l'éther, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

Il se décompose facilement sous l'action de la chaleur et n'est pas distillable dans le vide.

J'ai obtenu par l'analyse, les résultats suivants :

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0,3215
CO ²	0,5450
H ² O.....	0,2410

d'où en centièmes :

		Théorie pour C ¹² H ²⁰ O ² .
C pour 100.....	45 ^g ,80	45 ^g ,85
H pour 100.....	8 ^g ,25	8 ^g ,28

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau.

Poids de substance.....	3 ^g ,4255
Poids de dissolvant.....	13 ^g ,2180
Teneur pour 100.....	7 ^g ,92
Abaissement.....	0 ^o ,49
Coefficient d'abaissement.....	0,061

d'où

Poids moléculaire.....	$M = \frac{18,5}{0,061} = 303$
Théorie pour l'alcool isotétraglycérique.....	314

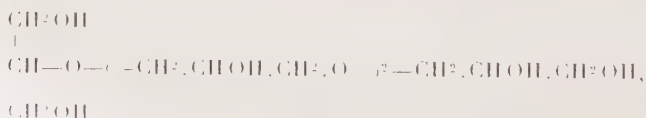
Réfraction moléculaire.

Densité à 18 ^o ,5.....	D _{18^o,5} = 1,283
Indice de réfraction à 18 ^o ,5.....	n _{18^o,5} = 1,495

d'où

R _m trouvée.....	71,37	R _m calculée.....	71,51
-----------------------------	-------	------------------------------	-------

Sa formule, que je propose, serait celle du type B :



éther tétraglycérique bis-éther-oxyde 2.1'.3'.1''.3''.1'''.1'''.

IV. — ALCOOL TÉTRAGLYCÉRIQUE.

La saponification de l'hexa-acétine de l'alcool tétraglycérique (type A) conduit à l'alcool tétraglycérique.

Il se présente sous l'aspect d'une gelée très épaisse, très hygroscopique, de saveur sucrée.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et insoluble dans le benzène, l'éther, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

Il se décompose facilement sous l'action de la chaleur et n'est pas distillable dans le vide.

J'ai obtenu par l'analyse les résultats suivants :

Analyse élémentaire.

Poids de substance.....	0,4135
CO ²	0,6945
H ² O.....	0,3065

d'où

		Théorie pour C ¹² H ²⁶ O ⁸ .
C pour 100.....	45g,80	45g,85
H pour 100.....	8g,23	8g,28

Poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau.

Poids de substance.....	3g,4125
Poids de dissolvant.....	43g,3545
Teneur pour 100.....	7g,83
Abaissement.....	0°,47
Coefficient d'abaissement.....	0,060

d'où

Poids moléculaire.....	$M = \frac{18,5}{0,060} = 308$
Théorie pour l'alcool tétraglycérique.....	314

Réfraction moléculaire.

Densité à 18°,5.....	D _{18°,5} = 1,283
Indice de réfraction à 18°,5.....	n _{18°,5} = 1,495

d'où

R _m trouvée	71,37	R _m calculée.....	71,51
------------------------------	-------	------------------------------	-------

Sa formule, que je propose, serait celle du type A :



éther tétraglycérique tri-éther-oxyde 3.1'.3'.1''.3''.1''''.

V. — ALCOOLS POLYGLYCÉRIQUES SUPÉRIEURS DE POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ.

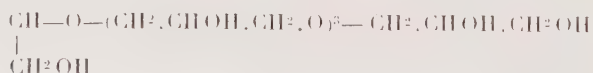
La saponification par l'hydrate de baryte, des acétines des alcools polyglycériques supérieurs de poids moléculaire élevé, conduit à ces alcools.

Ils se présentent sous l'aspect de gelées épaisses, d'autant plus dures que leur poids moléculaire est plus élevé. Ils sont légèrement ambrés, les derniers termes de la série sont colorés en jaune.

Tous sont hygroscopiques et se liquéfient au contact de l'air. Ils possèdent une saveur sucrée et se décomposent sous l'action de la chaleur.

Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et insolubles dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

a. La saponification de l'hepta-acétine de l'alcool pentaglycérique (type B) m'a permis de préparer cet alcool isopentaglycérique qui aurait pour formule :



éther pentaglycérique quater-éther-oxyde 2.1'.3'.1''.3''.1'''.3'''.1''''.

b. La saponification de l'hepta-acétine de l'alcool pentaglycérique (type A) m'a permis de préparer cet alcool qui aurait pour formule



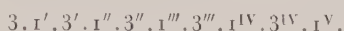
éther pentaglycérique quater-éther-oxyde 3.1'.3'.1''.3''.1'''.3'''.1''''.

c. La saponification de l'octa-acétine de l'alcool hexaglycérique (type A) m'a permis de préparer cet alcool qui aurait

pour formule



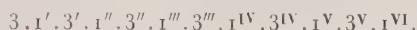
éther hexaglycérique quinter-éther-oxyde



d. La saponification de la nona-acétine de l'alcool heptaglycérique (type B) m'a permis de préparer cet alcool qui aurait pour formule



éther heptaglycérique sexter-éther-oxyde



e. La saponification des acétines non distillables sous 1^{mm}, insolubles dans l'éther et solubles dans le benzène, provenant de la condensation de la glycérine au voisinage de sa limite inférieure à 245°, donne un mélange d'alcools polyglycériques représentant les derniers termes de la série.

Le mélange de ces alcools de poids moléculaire élevé se présente sous l'aspect d'une cire. Ces alcools sont en effet solides à la température ordinaire et peuvent être rayés par l'ongle.

Ils présentent les propriétés générales des alcools polyglycériques.



CONCLUSIONS.

J'ai donné dans ce travail :

Un procédé de condensation de la glycérine par catalyse avec un excellent rendement. Je rappelle que les données qui m'ont servi de point de départ ne permettaient de condenser la glycérine qu'avec un rendement de 7,5 pour 100 (exprimé en diglycérine).

J'ai indiqué, en transformant les alcools polyglycériques en acétines, une méthode de séparation des constituants des polyglycérides.

J'ai étudié dans la deuxième partie de ce travail le mécanisme de la catalyse par l'acétate de sodium dans l'échelle de températures 200°-280°.

J'ai décrit la série des composés suivants :

1° Une acétine cristallisée correspondant à un alcool diglycérique cyclique cristallisé (diacétine de l'éther diglycérique bis-éther-oxyde 1.1'.3.3');

2° La tétra-acétine de l'alcool isodiglycérique (tétra-acétine de l'éther diglycérique mono-éther-oxyde 2.1');

3° La tétra-acétine de l'alcool diglycérique que j'ai identifiée avec le produit obtenu par Nivière (tétra-acétine de l'éther diglycérique mono-éther-oxyde 3.1');

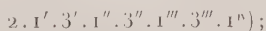
4° La penta-acétine de l'alcool isotriglycérique (penta-acétine de l'éther triglycérique bis-éther-oxyde 2.1'.3'.1'');

5° La penta-acétine de l'alcool triglycérique (penta-acétine de l'éther triglycérique bis-éther-oxyde 3.1'.3'.1'');

6° L'hexa-acétine de l'alcool isotétraglycérique (hexa-acétine de l'éther tétraglycérique tri-éther-oxyde 2.1'.3'.1''.3''.1''');

7° L'hexa-acétine de l'alcool tétraglycérique (hexa-acétine de l'éther tétraglycérique tri-éther-oxyde 3.1'.3'.1''.3''.1''');

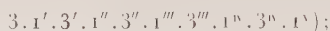
8° L'hepta-acétine de l'alcool isopentaglycérique (hepta-acétine de l'éther pentaglycérique quater-éther-oxyde



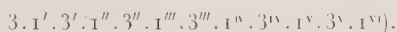
9° L'hepta-acétine de l'alcool pentaglycérique (hepta-acétine de l'éther pentaglycérique quater-éther-oxyde



10° L'octa-acétine de l'alcool hexaglycérique (octa-acétine de l'éther hexaglycérique quinter-éther-oxyde



11° La nona-acétine de l'alcool heptaglycérique (nona-acétine de l'éther heptaglycérique sexter-éther-oxyde



En saponifiant par l'hydrate de baryte les acétines précédentes, j'ai préparé et décrit :

1° L'alcool isodiglycérique (éther diglycérique mono-éther-oxyde 2.1');;

2° L'alcool diglycérique cyclique cristallisé de Fauconnier et Sanson (éther diglycérique, bis-éther-oxyde 1.1'.3.3');;

3° L'alcool diglycérique de Nivière (éther diglycérique mono-éther-oxyde 3.1');;

4° L'alcool isotriglycérique (éther triglycérique bis-éther-oxyde 2.1'.3'.1'');;

5° L'alcool triglycérique (éther triglycérique bis-éther-oxyde 3.1'.3'.1'');;

6° L'alcool isotétraglycérique (éther tétraglycérique tri-éther-oxyde 2.1'.3'.1''.3''.1''');;

7° L'alcool tétraglycérique (éther tétraglycérique tri-éther-oxyde 3.1'.3'.1''.3''.1''');;

8° L'alcool isopentaglycérique (éther pentaglycérique quater-éther-oxyde 2.1'.3'.1''.3''.1'''.3'''.1^{iv});;

9° L'alcool pentaglycérique (éther pentaglycérique quater-éther-oxyde 3.1'.3'.1''.3''.1'''.3'''.1^{iv});;

10^o L'alcool hexaglycérique (éther hexaglycérique quinter-éther-oxyde 3.1'.3'.1''.3''.1'''.3'''.1'''.3'''.1''');

11^o L'alcool heptaglycérique (éther heptaglycérique sexter-éther-oxyde 3.1'.3'.1''.3''.1'''.3'''.1'''.3'''.1'''.3'''.1''');

12^o La saponification des acétines de poids moléculaire élevé (acétines insolubles dans l'éther, solubles dans le benzène) m'a conduit à un mélange d'alcools polyglycériques solides, pouvant être rayés par l'ongle et rappelant par leur aspect les cires.

Les composés que j'ai préparés seraient évidemment justifiables d'une étude stéréochimique, ils renferment en effet des atomes de carbone asymétriques et l'on peut naturellement prévoir la possibilité de leur dédoublement en corps actifs sur la lumière polarisée.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 Mai 1930.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 Mai 1930.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY.

TABLE DES MATIERES.

	Pages
INTRODUCTION.....	I
BUT ET PLAN DE CETTE ÉTUDE.....	I I

PREMIÈRE PARTIE.

ESSAIS DE CONDENSATION DE LA GLYCÉRINE PAR CATALYSE. SÉPARATION DES CONSTITUANTS.

CHAPITRE I. — <i>Essais de condensation de la glycérine par catalyse</i>	15
CHAPITRE II. — <i>Condensation de la glycérine par catalyse à l'acétate de sodium entre 200° et 210°</i>	26
Essais de séparation des constituants.....	26
CHAPITRE III. — <i>Condensation de la glycérine entre 240° et 250°</i>	32
Préparation des polyglycérines entre 240° et 250°.....	32
Fraction 140-200° sous 15 ^{mm}	33
Acétines résiduelles. Essai de séparation par dissolution fractionnée.....	35

DEUXIÈME PARTIE.

MÉCANISME DE LA CATALYSE PAR L'ACÉTATE DE SODIUM.

CHAPITRE I. — <i>Études sur la marche de la catalyse, représentation des résultats</i>	41
CHAPITRE II. — <i>Catalyse entre 200° et 250°</i>	44
I. Catalyse à 205°.....	44
Analyse des produits de distillation.....	45
Teneur en acide acétique des résidus.....	48
Représentation graphique.....	49
II. Catalyse à 225°.....	51
Analyse des produits de distillation.....	51
Teneur en acide acétique des résidus.....	52
Représentation graphique.....	53

	Pages.
III. Catalyse à 245°.....	55
Analyse des produits de distillation.....	56
Acide et anhydride acétique fixés.....	60
Représentation graphique.....	60
CHAPITRE III. — <i>Catalyse entre 20° et 280°</i>	63
I. Catalyse à 265°.....	63
Analyse des produits de distillation.....	64
Analyse élémentaire.....	66
Représentation graphique.....	68
II. Catalyse à 272°.....	71
Analyse des produits de distillation.....	72
Poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique.....	79
Représentation graphique.....	79
CHAPITRE IV. — <i>Conclusions</i>	81
Interprétation de l'action de l'acétate de sodium dans la catalyse.....	84

TROISIÈME PARTIE.

LES ALCOOLS POLYGLYCÉRIQUES.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES, PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

CHAPITRE I. — <i>Préparation générale des alcools polyglycériques</i>	89
Saponification des acétines.....	89
Séparation des alcools polyglycériques des produits de saponification.....	90
CHAPITRE II. — <i>Les alcools diglycériques</i>	93
I. Alcool diglycérique cristallisé.....	93
II. Alcool isodiglycérique.....	96
III. Alcool diglycérique.....	97
CHAPITRE III. — <i>Les alcools polyglycériques supérieurs</i>	101
I. Alcool isotriglycérique.....	101
II. Alcool triglycérique.....	102
III. Alcool isotétraglycérique.....	103
IV. Alcool tétraglycérique.....	105
V. Alcools polyglycériques supérieurs de poids moléculaires élevés.....	106
CONCLUSIONS.....	109

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Réfraction moléculaire.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 Mai 1930.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 Mai 1930.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
S. CHARLÉTY

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

Quai des Grands-Augustins, 55.

89319

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

Quai des Grands-Augustins, 55.

89319
